

**Die Stereochemie
der elektrocyclischen Reaktionen
des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl-Diradikals**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Bodo Hilterhaus
aus Duisburg

Bochum 1976

Die Stereochemie
der electrocyclischen Reaktionen
des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl-Diradikals

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Abteilung Chemie

an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Bodo Hilterhaus

aus Duisburg

Bochum 1976



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1974 bis März 1976 im Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. R. Roth danke ich für das Thema dieser Arbeit und die Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Referent: Prof. Dr. W. R. Roth

Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündl. Prüfung: 15. Juli 1976

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

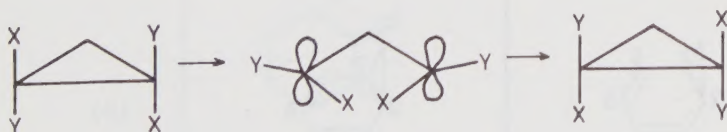
1.	Einleitung	1
2.	Das 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl-Diradikal	4
3.	Die Stereochemie der Ringöffnung des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl-Diradikals	11
3.1.	Die Synthese von meso-4,5-Dimethylocta-1,2,6,7-tetraen	13
3.2.	Die Thermolyse von meso-4,5-Dimethylocta-1,2,6,7-tetraen	19
4.	Die Stereochemie des Ringschlusses des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyls	29
4.1.	Die Synthese von meso- und rac-2,3,7,8-decatetraen	33
4.2.	Die Thermolyse von meso- und rac-2,3,7,8-decatetraen	40
4.3.	Die Synthese von Z,E- und E,E-2,3-diäthylidenbicyclo[2.2.1]heptan-7-on	54
4.4.	Die Photolyse von Z,E- und E,E-2,3-diäthylidenbicyclo[2.2.1]heptan-7-on	64
5.	Die Hyperfläche des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl-Diradikals	67
6.	Zusammenfassung	76
7.	Beschreibung der Versuche	77
8.	Literaturverzeichnis	119

1. Einleitung

Im letzten Jahrzehnt sind eine Reihe von thermischen Umlagerungen bekannt geworden, die zum Teil eine beachtliche Stereoselektivität aufweisen, ohne jedoch den Woodward-Hoffmann-Regeln¹⁾ zu genügen. Beispiele sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Interpretation dieser Reaktionen ist kontrovers. Auf der einen Seite werden sie als mehrstufige Prozesse aufgefaßt und dem intermediären Diradikal eine stereospezifische Reaktionsweise zugesprochen.

Als Beispiel sei die Isomerisierung des Cyclopropane²⁾ erwähnt, die über ein intermediäres 1,3-Diradikal¹⁴⁾ erfolgen soll, für das von Hoffmann aufgrund quantenmechanischer Rechnungen ein stereospezifischer conrotatorischer Ringschluß vorausgesagt worden war¹⁵⁾.



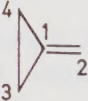
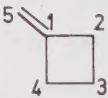
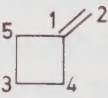
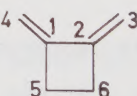
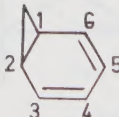
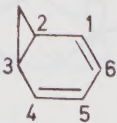
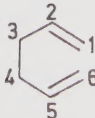
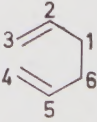
Edukt	Produkt	Lit.
		2, 3)
		4, 5)
		6)
		7).
		8, 9)
		10)
		11)
		12)
		13)

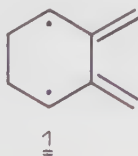
Tabelle 1:

Stereoselektive Reaktionen, die nicht den Woodward-Hoffmann-Regeln genügen

Dieser Deutung hat vor allem Doering¹⁶⁾ widersprochen, der dem Diradikal die Rolle eines Intermediärproduktes aberkannte und die Stereoselektivität als Ausdruck konzertierter Prozesse deutete, deren bevorzugtes Verhalten im wesentlichen durch die Natur der Substituenten bestimmt wird.

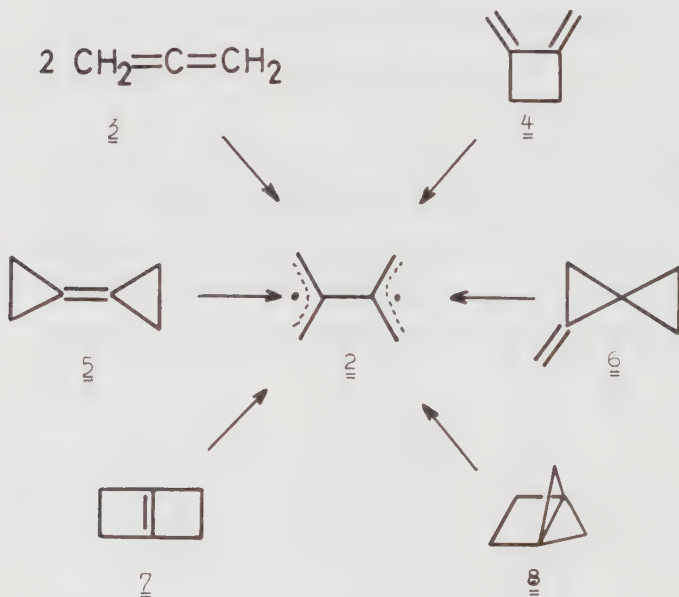
Eine dritte Interpretation billigt zwar den durchlaufenen Diradikalen die Rolle von Intermediärprodukten zu, deren Reaktion grundsätzlich unspezifisch ist; die beobachtete Selektivität wird jedoch der sehr kurzen Lebensdauer dieser Zwischenstufen zugeschrieben, die eine vollständige Equilibrierung verhindert¹⁷⁾.

In der vorliegenden Arbeit soll nun am Beispiel des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyls (1) geprüft werden, ob Diradikale in der Tat zu stereoselektiven Reaktionen befähigt sind und ob auch hier der Reaktionsverlauf durch die Orbitalsymmetrie bestimmt wird.



2. Das 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl-Diradikal

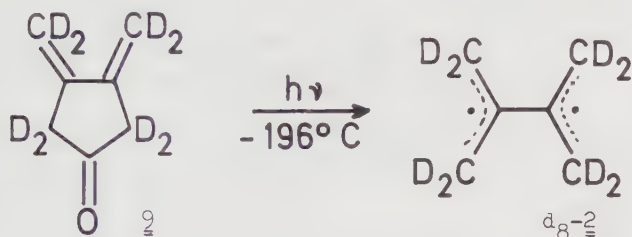
Das 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl (1)¹⁸⁻²¹) ist ein Derivat des Bisallyldiradikals (2), das wiederholt als Intermediärprodukt²³) postuliert worden ist, so für die Dimerisierung des Allens (3)²⁴), der Umlagerung des 1,2-Dimethylen-cyclobutans (4)^{8,9}), des Cyclopropylidencyclopropanes (5)²⁵), des Methylen- π -propentans (6)²⁵), des $\Delta^{1,4}$ -Bicyclo[2.2.0]hexens (7)²⁶) und des hypothetischen Tricyclo[2.1.1.0^{1,4}]hexans (8).



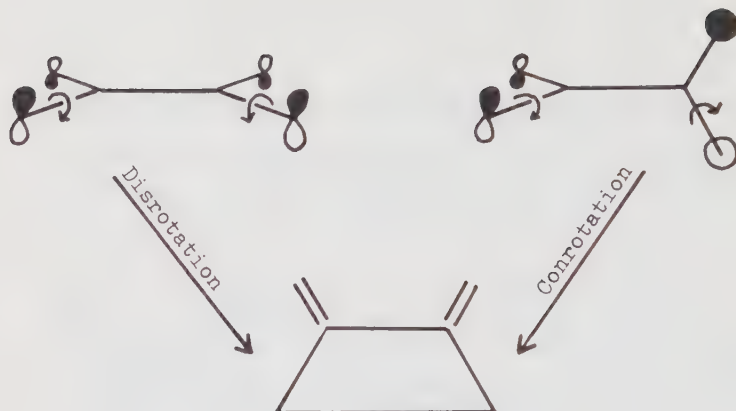
Schema 1:

Das Bisallyldiradikal (2) und seine Vorläufer

Einen ersten experimentellen Hinweis auf die intermediäre Natur dieses Diradikals verdanken wir Dowd²⁷⁾, der bei der Tieftemperaturphotolyse des Dimethylen-cyclopentanons 9 ein Triplet generieren konnte, dem er die Struktur des Diradikals 2 zuordnete.



Für eine stereochemische Analyse ist das Bisallyl-diradikal 2 allerdings wenig geeignet, da es um die Achse der zentralen Kohlenstoffatome rotieren kann^{8,9)}. Diese Reaktion führt durch zwei hypothetische Grenzstrukturen in einer orthogonalen und einer planaren Anordnung. Hoffmann²³⁾ hatte aufgrund quantenmechanischer Überlegungen darauf hingewiesen, daß das planare System stereochemisch anders als das orthogonale System reagieren sollte.



Schema 2:

Ringschluß aus planarem und orthogonalem Bisallyl (2)

Diese Komplikation wird beim 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl (1) vermieden. Die Äthanobrücke unterbindet die Rotation um die zentrale Achse und zwingt das Diradikal in eine nahezu planare Struktur. Modellbeobachtungen zeigen, daß bei planarer Anordnung der beiden Allylflächen das Diradikal 1 eine Halbsesselkonformation einnimmt.

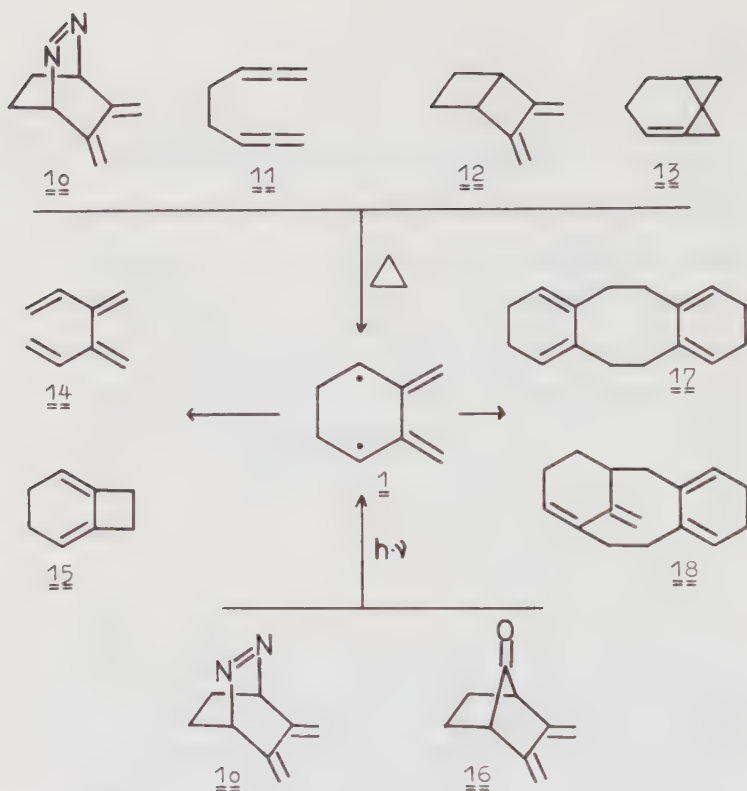


Im Gegensatz zu 2 ist in 1 nur eine geringe Schwingung um die Zentrale Achse möglich, wobei sich die Konformation einer Sesselform annähert.

Erste Hinweise, daß dieses Diradikal ein echtes Intermediärprodukt darstellt, wurden von Erker und Heiber²¹⁾ erbracht, die zeigen konnten, daß bei der Thermolyse der Diazaverbindung 10, des Diallens 11 sowie der Kohlenwasserstoffe 12 und 13 stets das gleiche Produktgemisch, bestehend aus 33% 3,4-Dimethylenhexa-1,5-dien (14) und 67% Bicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (15) gebildet wird. Diese Beobachtungen wurden als Ausdruck eines gemeinsamen Intermediärproduktes gedeutet, für das die Struktur des Diradikals 1 vorgeschlagen wurde.

Diese Interpretation fand eine Stütze durch Versuche von Biermann²⁸⁾, der zeigen konnte, daß auch bei der Photolyse von 10 sowie des Ketons 16 in der Gasphase ein Gemisch von 14 und 15 gebildet wird, in dem das Verhältnis der beiden Produkte mit steigendem Druck dem Wert von 33 : 67 zustrebt.

Werden die Photolysen oder Thermolysen der Substrate in Lösung durchgeführt, dann findet man die Monomeren nur noch als Nebenprodukte, während dann die Dimeren 17 und 18 des Diradikals 1 als Hauptprodukte auftreten.



Schema 3:

Die Vorläufer und die Produkte des 2,3-Dimethylen-
-1,4-cyclohexadiyl-Diradikals (1)

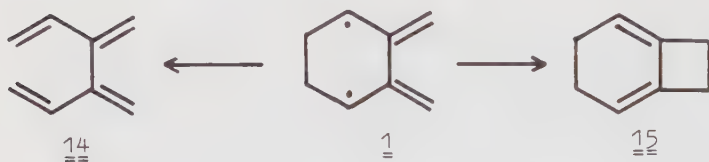
Wie Erker am Beispiel des Diallens 11 zeigen konnte,
wird die Geschwindigkeit durch diese Reaktionsver-
zweigung nicht beeinflusst: die Reaktion gehorcht nach
wie vor einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.

Auf der anderen Seite wird das Verhältnis von Monomeren zu Dimeren sehr stark durch Konzentration und Temperatur bestimmt, wobei mit steigender Temperatur der Monomerenanteil zu- und mit steigender Konzentration abnimmt²⁹⁾. Diese Beobachtungen weisen zwingend auf einen zweistufigen Verlauf hin, dessen Intermediärprodukt sehr gut mit dem Diradikal 1 identifiziert werden kann.

Ein unmittelbarer spektroskopischer Nachweis²⁰⁾ gelang durch die Tieftemperaturphotolyse der Diazaverbindung 10. Bei -190°C konnte durch Bestrahlen von 10 in einem EPR-Gerät ein Triplett-Spektrum erhalten werden, für das Erker das Diradikal 1 verantwortlich machte.

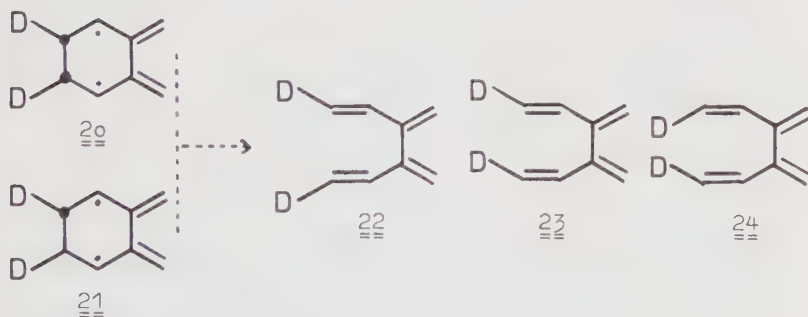
CIDNP-Experimente weisen überzeugend darauf hin, daß dieses Triplett-Diradikal bei der Dimerenbildung beteiligt ist. Thermolyse der Substrate 10 und 12 sowie Photolyse von 10 im Probenkopf eines NMR-Gerätes führten stets zu Emissionssignalen an Positionen, die den Absorptionssignalen der Dimeren entsprachen. Das Auftreten reiner Emissionssignale machte es notwendig, daß sich mindestens einer der Dimerisationspartner im Triplettzustand befunden haben muß.

Vor dem Hintergrund dieser Experimente bot es sich an, die Stereochemie des Diradikals 1 zu untersuchen, das, wie oben gezeigt wurde, einerseits durch Ringöffnung zum 3,4-Dimethylenhexa-1,5-dien (14) und andererseits durch Ringschluß zum Bicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (15) reagiert.



3. Die Stereochemie der Ringöffnung des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl-Diradikals (1)

Ein ideales Substrat für die geplante stereochemische Analyse wäre das cis- bzw. trans-5,6-Dideutero-2,3-dimethylen-1,4-cyclohexadiyl-Diradikal (20) bzw. (21), da die drei hier möglichen Tetraene 22, 23 und 24³⁰⁾ praktisch gleiche thermodynamische Eigenschaften besitzen und die Markierung somit keinen Einfluß auf den Ablauf der Reaktion ausüben sollte.

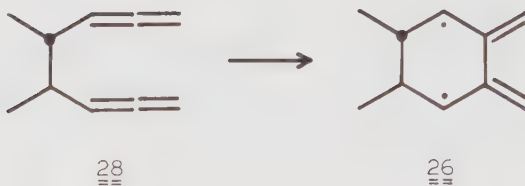


Schema 4:

Die drei hypothetischen Ringöffnungsprodukte der Diradikale 20 und 21

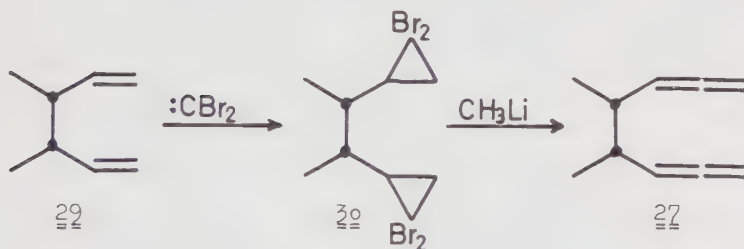
Da jedoch bis heute eine präparative Trennung von Isotopen-markierten Isomeren nicht möglich ist und aus den Gemischspektren keine eindeutige Zuordnung getroffen werden kann, haben wir uns für

das 5,6-Dimethyl-2,3-dimethylen-1,4-cyclohexadiyl-
-Diradikal (25) bzw. (26) entschieden, das ausgehend
von dem meso- (27) bzw. rac-4,5-Dimethylocta-1,2,6,7-
-tetraen (28) zugänglich sein sollte.



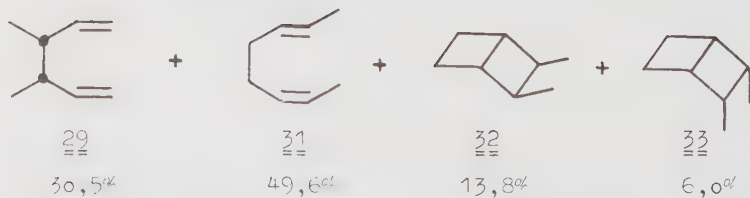
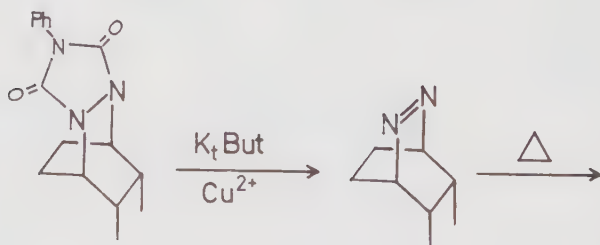
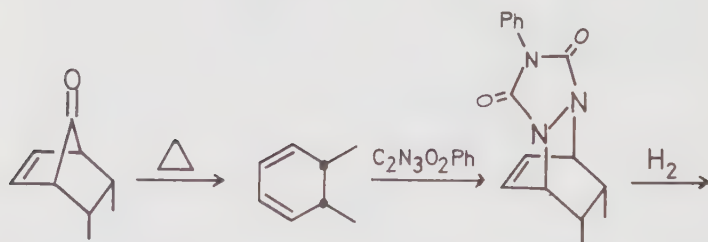
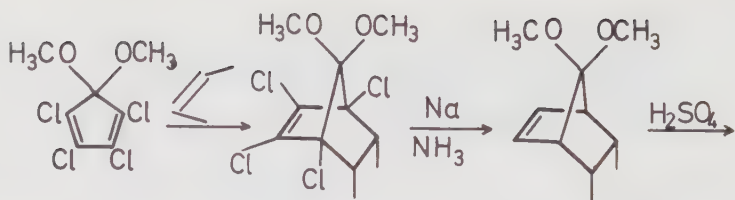
3.1. Die Synthese von meso-4,5-Dimethylocta-
-1,2,6,7-tetraen (27)

Die Synthese von 27 sollte in Analogie zur Darstellung des Grundkörpers 11³¹⁾ ausgehend von meso-3,4-Dimethylhexa-1,5-dien (29) möglich sein.



Wie in Schema 5 beschrieben³²⁾, ist meso-3,4-Dimethylhexa-1,5-dien (29) in stereochemisch reiner Form in präparativ interessanten Mengen⁺ zugänglich.

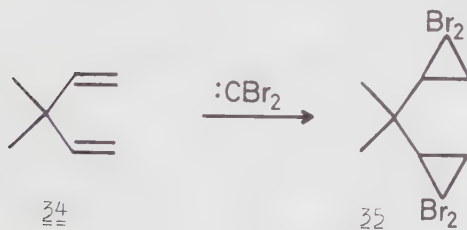
⁺ In analytischen Mengen konnte bereits Martin die Produkte 29, 31, 32 und 33 erhalten⁷⁾.



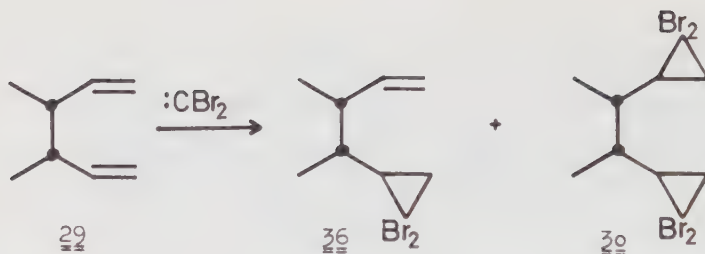
Schema 5:

Die Darstellung von meso-3,4-Dimethylhexa-1,5-dien ($\underline{29}$) und cis, trans-2,6-Octadien ($\underline{31}$) und die Produktverteilung nach dem letzten Syntheseschritt

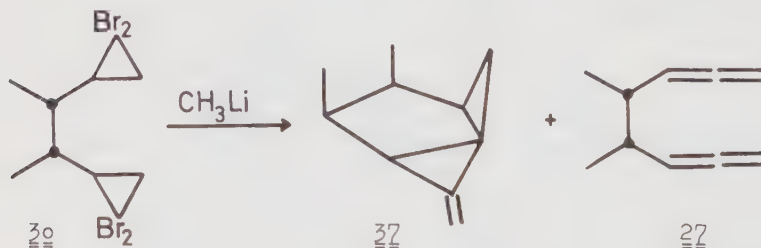
Zur Cyclopropanierung des Diens 29 werteten wir die Erfahrungen von Büschken aus³³⁾, der für die Dibromcarbenaddition an sterisch gehinderte Diensysteme mit Vorteil die Makoszamethode³⁴⁾ anwandte. Er erhielt z.B. bei der Umsetzung von 3,3-Dimethylpenta-1,4-dien (34) nur in der Zweiphasenreaktion das Diaddukt 35, während die klassische Methode von Doering³⁵⁾ völlig versagte.



Die Addition von Dibromcarben an meso-3,4-Dimethylhexa-1,5-dien (29) nach der Methode von Makosza führte bei einem Umsatz von 66 % zu den beiden Verbindungen 30 und 36, die in nahezu gleichen molaren Mengen gebildet wurden. Bei der destillativen Trennung (0,03 Torr: $\text{Sp}_{\text{36}} = 49^\circ\text{C}$, $\text{Sp}_{\text{30}} = 112^\circ\text{C}$) konnte 30 als Feststoff isoliert werden ($\text{Fp} = 28^\circ\text{C}$). Aufgrund der spektroskopischen Daten, speziell des massenspektroskopisch bestimmten Molekulargewichtes von 36 mit $M = 282$ und von 30 mit $M = 454$ handelt es sich um das Monoaddukt 36 und das Diaddukt 30.



Die Umsetzung von 30 mit Methyllithium nach der Methode von Skattebøl³⁶⁾ führte zu zwei Substanzen, 27 und 37, die bei gaschromatographischer Aufarbeitung in einer Ausbeute von 56 % isoliert werden konnten. (37 : R = 10,5 min, 21 %; 27 : R = 13 min, 35 %)



Die Struktur von 37 ergibt sich aufgrund des massenspektroskopisch bestimmten Molekulargewichtes von $M = 134$, der nur zwei vinyllischen Protonen im NMR-Spektrum, der IR-Banden bei 1720 bzw. 840 cm^{-1} sowie im Hinblick auf die Reaktion des Grundkörpers³¹⁾ als ein Methylen spiro-pentane-Derivat. Im Einklang mit diesem Strukturvorschlag steht auch die IR-Bande bei 1770 cm^{-1} , die bei zahlreichen Methylen spiro-pentane-Verbindungen³⁷⁾ beobachtet wird.

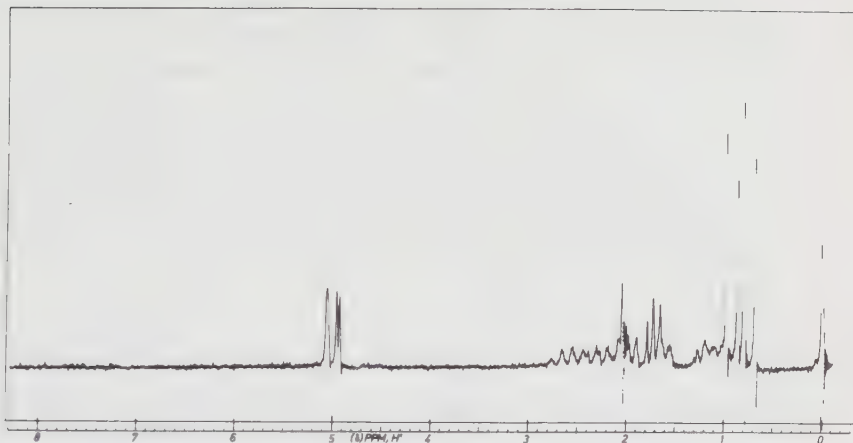


Abbildung 1:

NMR-Spektrum von cis-4,5-Dimethyl-2-methylentricyclo[4.1.0.0^{1,3}]-heptan (32) (CCl₄, innerer Standard: TMS, 60 MHz)

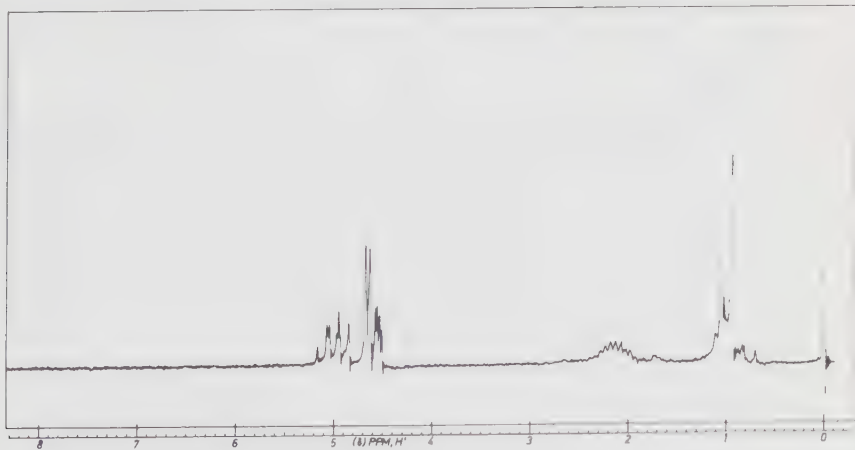


Abbildung 2:

NMR-Spektrum von meso-4,5-Dimethylocta-1,2,6,7-tetraen (27) (CCl₄, innerer Standard: TMS, 60 MHz)

Die Struktur des zweiten Produktes 27 ergibt sich eindeutig aufgrund der spektroskopischen Eigenschaften als meso-4,5-Dimethylocta-1,2,6,7-tetraen. Besondere Bedeutung kommt hier den IR-Banden bei 1955 bzw 800 cm^{-1} , dem NMR-Spektrum mit sechs vinylständigen, zwei allylständigen sowie sechs Methylwasserstoffen und dem massenspektroskopisch bestimmten Molekulargewicht von $M = 134$ zu.

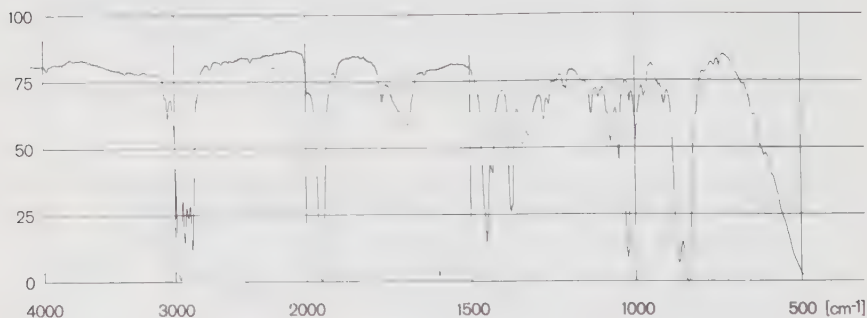
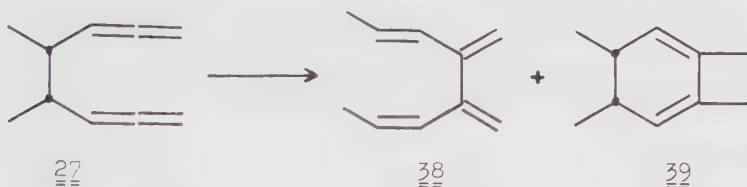


Abbildung 3:

IR-Spektrum von meso-3,4-Dimethylocta-1,2,6,7-tetraen (27)
(in Substanz, Eichsubstanz: Polystyrol)

3.2. Die Thermolyse von meso-4,5-Dimethylocta- 1,2,6,7-tetraen (27)

Die Umlagerung des Diallens 27 bei 120°C in der Gasphase und Drucken > 1 Torr führte nur zu zwei Produkten, 38 und 39, die gaschromatografisch getrennt werden konnten.



Beide Verbindungen sind aufgrund ihrer massenspektroskopisch bestimmten Molekulargewichte als Isomere von 27 ausgewiesen, deren Strukturen durch die NMR- und IR-Spektren festgelegt werden konnten. Für 38 ergibt sich aufgrund der acht olefinischen und sechs allylständigen Wasserstoffe (zwei Dubletts bei $\delta = 1,7$ bzw. $1,75$; $\delta = 6$ Hz) im NMR-Spektrum sowie den IR-Banden bei 965 und 765 cm^{-1} die Struktur eines cis, trans-4,5-Dimethylenocta-2,6-dien.

Das zweite Produkt, 39, zeigte ein vollkommen anders gestaltetes NMR-Spektrum mit einem Dublett bei $\delta = 0,9$ und drei Multipletts bei $\delta = 2,3$ und $2,7$ und $4,97$ in einem Verhältnis von 6 : 2 : 4 : 2.

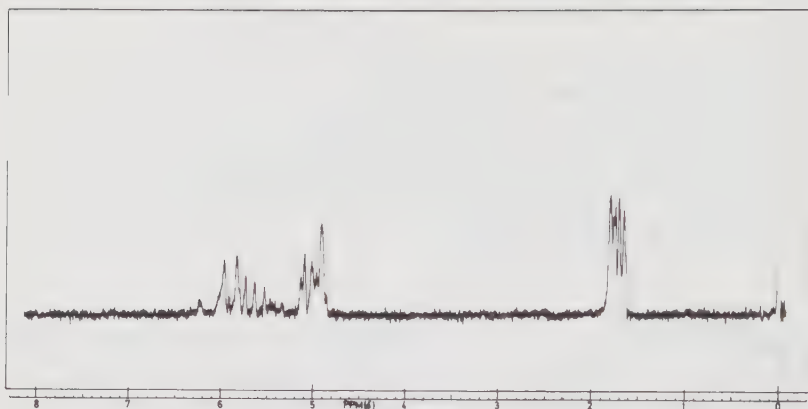


Abbildung 4:

NMR-Spektrum von cis, trans-4,5-Dimethylenocta-2,6-dien (38) (CCl_4 , innerer Standard: TMS, 60MHz)

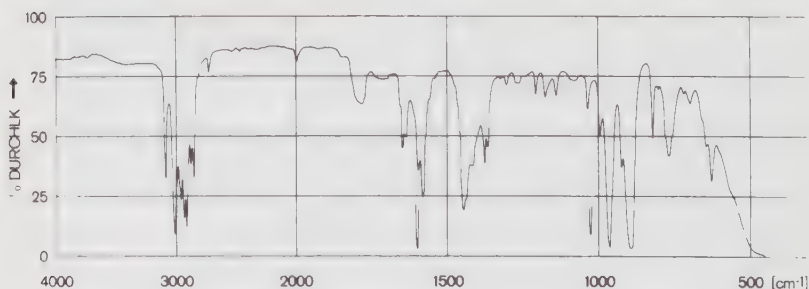


Abbildung 5:

IR-Spektrum von cis, trans-4,5-Dimethylenocta-2,6-dien (38) (in Substanz, Eichsubstanz: Polystyrol)

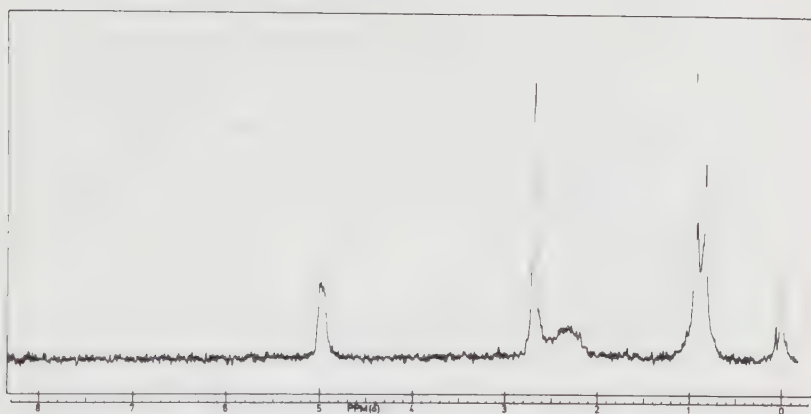


Abbildung 6:

NMR-Spektrum von cis-3,4-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (39) (CCl_4 , innerer Standard: TMS, 60 MHz)

Dieses Spektrum steht im Einklang mit der Struktur eines 3,4-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,5-diens, dessen Bildung in Analogie zu dem Verhalten des Grundkörpers 11 erwartet werden sollte. Gestützt wurde dieser Strukturvorschlag auch durch den sehr ähnlichen Habitus des IR-Spektrums von 39 und dem des nicht methylierten Grundkörpers 15. Aufgrund des Reaktionsweges ist für die beiden Methylgruppen eine cis-Anordnung zu postulieren.

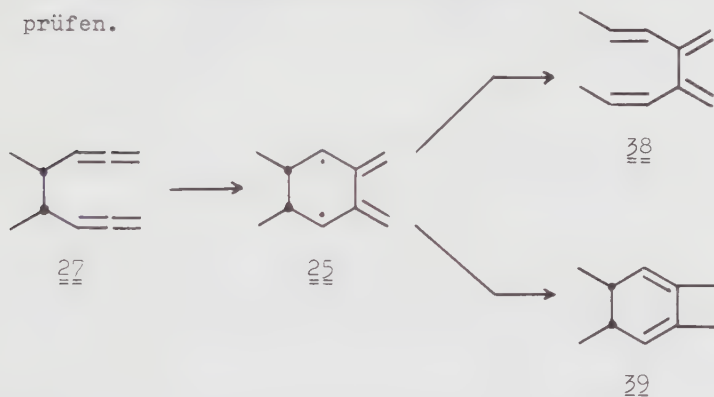
Wie beim Grundkörper²⁰⁾ ändert sich auch bei der Thermolyse von 27 nicht das Verhältnis von 38 und 39 während der Reaktion. Die Produkte können also nicht das Ergebnis einer Konsektivreaktion sein.

Im Gegensatz zur Thermolyse des unsubstituierten 1,2,6,7-Octatetraens (11), bei der ein Verhältnis von 63 : 37 für den Bicyclus 15 zum Tetraen 14 gefunden wurde, wird bei der Umlagerung des methyl-substituierten Derivates 27 ein nahezu umgekehrtes Produktenverhältnis (30 : 70 für 38 zu 39) beobachtet.

Dieses Verhalten ist eine Folge des stabilisierenden Einflusses, den ein Alkylsubstituent auf eine Doppelbindung ausübt. Im Tetraen werden die im Grundkörper endständigen Vinylgruppen in disubstituierte Doppelbindungen überführt ($\Delta H_f^0 = 2 \times 1,5 \text{ kcal/mol}$)³⁸⁾, während im Bicyclus die Substitution keine nennenswerte Stabilisierung bewirken kann. Der Effekt ist analog dem Verhalten des 3,4-Dimethylhexa-1,5-diens (29), dessen Cope-Gleichgewicht¹³⁾ ebenfalls ganz auf der Seite des 2,6-Octadiens (31) liegt.



Die Beobachtung, daß 27 bei der Thermolyse ein deutlich vom Grundkörper 11 verschiedenes Produktverhältnis liefert, eröffnet die Möglichkeit, den von Erker und Heiber²¹⁾ für die Umlagerung vorgeschlagenen Mechanismus zu überprüfen.



Wenn die Reaktionsverzweigung in der Tat auf der Stufe des Diradikals 25 erfolgt und, wie Erker zeigen konnte, die Bildung des Diradikals nicht reversibel ist, dann sollte trotz des gegenüber dem Grundsystem sehr unterschiedlichen Produktverhältnisses die Geschwindigkeit für die Umlagerung von 27 und 11 sehr ähnlich sein. Auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Bildung des Diradikals sollten die Methylgruppen keinen großen Einfluß ausüben.

Diese Forderung wird in der Tat aufs beste erfüllt. Bei 120°C wurde für die Umlagerung von 27 eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung von

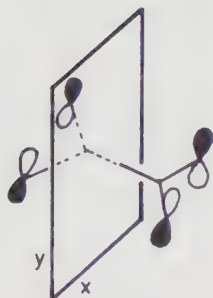
$k = 1,48 \times 10^{-4} \pm 0,07 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ermittelt.

Aufgrund der von Heiber³⁷⁾ durchgeführten Kinetik des Grundkörpers ist hier die analoge Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 1,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Damit ist ein-drucksvoll die zuvor diskutierte intermediäre Natur des Diradikals 25 bestätigt.

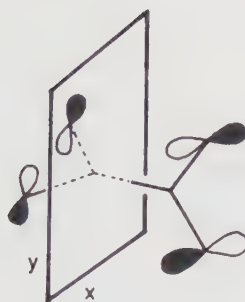
Die Beobachtung, daß bei der Thermolyse von 27 nur ein Tetraen gebildet wird, zeigt, daß die Ringöffnung stereoselektiv erfolgt. Wie zuvor ausgeführt, besitzt das gebildete Tetraen 38 eine cis,trans-Konfiguration, die Ringöffnung ist also conrotativ erfolgt.



Diese Beobachtung steht im Einklang mit Überlegungen von Hoffmann²³⁾, der aufgrund von SCF-Rechnungen für das planare Bisallyl-Diradikal 2 postuliert hatte, daß hier im Gegensatz zum orthogonalen Derivat das oberste besetzte MO symmetrisch in Bezug auf die Spiegelebene xy ist.



symmetrisch

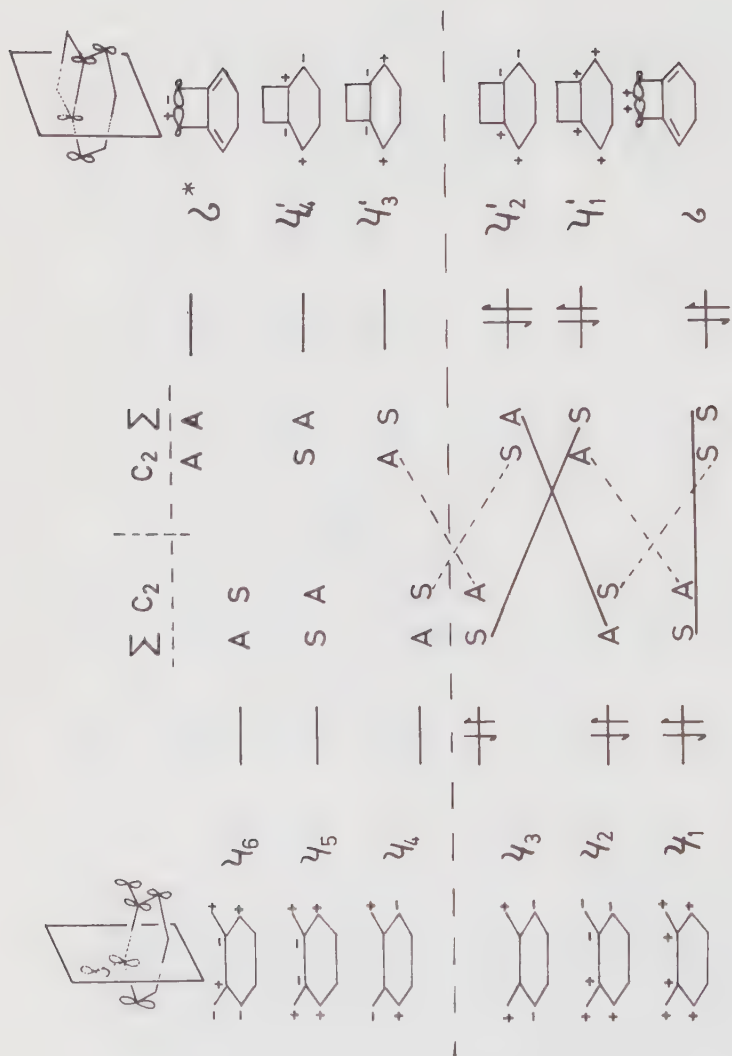


asymmetrisch

Während das Korrelationsdiagramm 1^+ (Schema 6) für einen disrotativen Prozeß eine Korrelation des obersten besetzten MO des Diradikals 1 mit dem untersten nicht besetzten (ersten angeregten) MO des Endproduktes 14 zeigte, kann für den conrotativen Fall Korrelation nur im Grundzustand von Edukt und Produkt beobachtet werden. Hieraus folgt, daß nach der Orbitalsymmetrie-Kontrolle nur die conrotative Ringöffnung von 1 thermisch erfolgen sollte.

⁺ Während die Vorzeichen der Hückelkoeffizienten der MOs des Diradikals 1 den Angaben Hoffmanns²³⁾ entnommen sind, konnten für das Dimethylenhexadiensystem 14 die Koeffizienten aus dem Tabellenwerk von Coulson und Streitwieser⁴¹⁾ verwendet werden.

Wenn aber die beobachtete Stereoselektivität in der Tat das Ergebnis einer Orbitalsymmetriekontrolle ist, dann muß man fordern, daß der Ringschluß des Diradikals 1 zu Bicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (15) disrotativ erfolgt, wie aus dem Korrelationsdiagramm 2^{42} (Schema 7) ersichtlich ist. Die Prüfung dieses Postulats ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

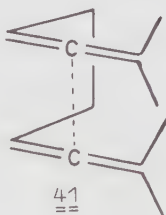
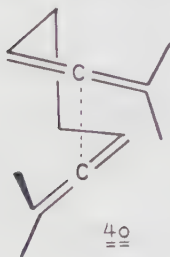


Schema 7:

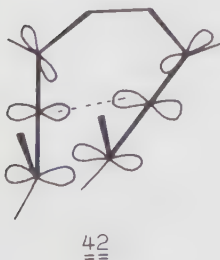
Korrelationsdiagramm 2, zum Ringschluß des Diradikals $1^{(42)}$

4. Die Stereochemie des Ringschlusses des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyls (1)

Wie Modellbetrachtungen zeigen, gibt es für die Bildung des Diradikals 1 ausgehend von dem 1,2,6,7-Octatetraen (11) vier mögliche in ihrer Geometrie unterscheidbare Übergangszustände. Einmal die zwei der Cope-Reaktion analogen Übergangszustände 40 bzw. 41, bei denen es zu einer Wechselwirkung zwischen den zu den "inneren" Doppelbindungen gehörenden π -Orbitalen kommt.

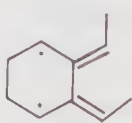
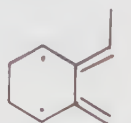
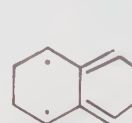


Daneben gibt es den Übergangszustand 42 mit parallel und 43 mit orthogonal angeordneten terminalen Doppelbindungen.



Von diesen vier Übergangszuständen scheinen 40 die günstigsten Voraussetzungen zuzukommen. Einmal wird hier die energetisch ungünstige Wechselwirkung der Orbitale $C_3 - C_6$ (41) bzw. $C_1 - C_8$ (42) vermieden, sowie die sterisch ungünstige Behinderung zwischen den Z{,Z}-ständigen Wasserstoffen in 41 bzw. 43.

Unterstellt man, daß die Reaktion tatsächlich 40 durchläuft, dann sollte man ausgehend von einem meso-2,3,7,8-Decatetraen (44) ein Z,E-Diradikal 45 erhalten und ausgehend von einem analogen rac-Diallen 46 ein E,E- bzw. Z,Z-Di-radikal 47 bzw. 48. Eine genau umgekehrte Zuordnung wird bei einem bootförmigen Übergangszustand 41 resultieren.

ÜZ			
<u>40</u>	meso	rac	rac
<u>41</u>	rac	meso	meso.
<u>42</u>		meso rac	
<u>43</u>		meso rac	

Findet die Reaktion über 42 oder 43 statt, so sind keine zwingenden stereochemischen Voraussagen für das resultierende Diradikal möglich. Ausgehend von der meso- oder der rac-Verbindung sollte das gleiche Diradikal, vermutlich das thermodynamisch begünstigte E,E-System 47 gebildet werden.

Außer durch Modellbetrachtungen kann die Stereochemie des durchlaufenen Diradikals auch experimentell ermittelt werden. Im Falle der E,E- bzw. Z,Z-Diradikale 47 und 48 sollten die sich hieraus ableitenden Tetraene eine E,E- bzw. Z,Z-Konfiguration besitzen, während vom Z,E-Diradikal 45 ein Z,E-Tetraen resultieren sollte.

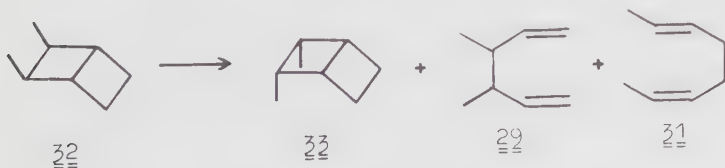


Damit ergibt sich die Möglichkeit, ausgehend von meso- bzw. rac-2,3,7,8,-Decatetraen 44 bzw. 46 die Stereochemie der resultierenden Diradikale abzuleiten, bzw. experimentell zu überprüfen. Diese Systeme erlauben es also, die im vorstehenden Kapitel postulierte Stereochemie des Ringschlusses zu überprüfen.

4.1. Die Synthese von meso- und rac-2,3,7,8- Decatetraen (44) und (46)

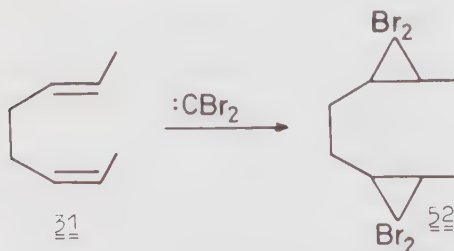
Die Synthese der Diallene 44 und 46 erfolgte in Analogie zur Darstellung von meso-4,5-Dimethylocta-1,2,6,7-tetraen (27). Die dazu erforderliche Ausgangssubstanz, ein 2,6-Octadien 31, war in großen Mengen bei der Darstellung des 3,4-Dimethylhexa-1,5-diens (29)³²⁾ angefallen (Siehe Schema 5, Seite 14).

Auf einer Spaltrohrkolonne konnte ein 88 : 12-Gemisch von cis,trans-2,6-Octadien (31) und einer weiteren Substanz abgetrennt werden, die Martin⁴⁰⁾ als trans,trans-2,6-Octadien angesehen hatte. Da jedoch das NMR-Spektrum dieser Substanz keine olefinischen Wasserstoffe, statt dessen aber der IR-Vergleich eine verblüffende Ähnlichkeit mit endo,endo-2,3-Dimethylbicyclo [2.2.0]hexan (32) zeigte, sprachen wir 32 als exo,exo-2,3-Dimethylbicyclo [2.2.0]hexan an. Den endgültigen Beweis für diese Zuordnung lieferte die Thermolyse von 32 im Injektor eines Gaschromatografen. Neben endo,endo-32 entstand meso-3,4-Dimethylhexa-1,5-dien (29) und cis-trans-2,6-octadien (31).



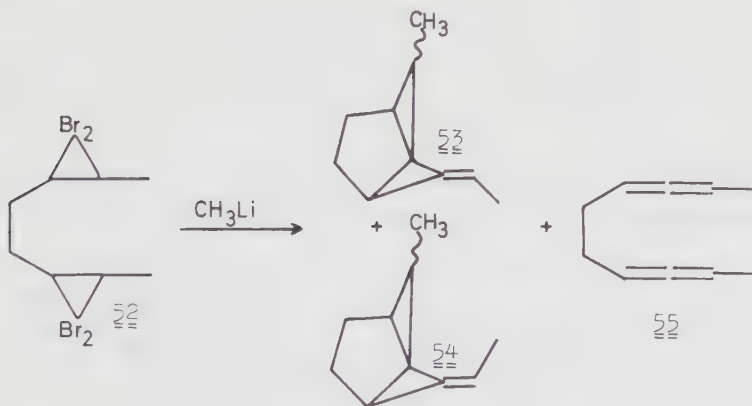
Da mit einer Zersetzung des $[2,2,0]$ -Systems 32 unter den Reaktionsbedingungen nicht zu rechnen war, wurde das Gemisch ohne weitere Trennung zur Cyclopropanierung nach dem Makoszaverfahren³⁴⁾ eingesetzt.

Im Gegensatz zur Reaktion des Hexadiens 29 entstand bei der Addition von Dibromcarben an cis,trans-2,6-octadien (31) nur ein einziges Addukt, das bei 0,01 Torr und 120°C destilliert werden konnte. Aufgrund des massenspektroskopisch ermittelten Molekulargewichtes und der fehlenden olefinischen Signale im NMR-Spektrum wurde das Additionsprodukt als Diaddukt 52 angesprochen. (Ausbeute: 66 %)



Die Reaktion von 52 mit Methyllithium nach der Methode von Skattebøl³¹⁾ führte zu einem Substanzgemisch, das sich auf einer präparativen 3-m-Apiezon-Säule gaschromatografisch in 3 Fraktionen auftrennen ließ (53: R = 21 min, 32 %; 54: R = 24,5 min, 26 %; 55: R = 31 min, 42 %). Diese

Fraktionen, die sich durch ihre massenspektroskopisch ermittelten Molekulargewichte als Isomere ($M = 134$) auswiesen, konnten in einer Ausbeute von 73 % isoliert werden.

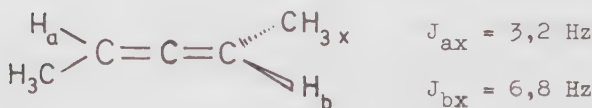


Aufgrund der auffallenden Ähnlichkeit der IR-Spektren von 53 und 54, die beide unter anderem die IR-Banden bei 1765 und 800 cm^{-1} zeigten, und im Hinblick auf die Reaktionen sowohl des Grundkörpers 11 als auch seines Derivates 27 ordneten wir beiden Fraktionen die Struktur eines Methylenspiropentane-Derivates zu.

Allerdings unterschieden sich beide charakteristisch in der Lage des olefinischen Wasserstoffes und der vinylischen Methylgruppe im NMR-Spektrum. In 54 ist der vinylische Wasserstoff zu tieferem Feld verschoben als in 53 ($\delta = 5,45$ gegenüber $\delta = 5,29$). Den gleichen

Effekt zeigten, wenn auch in geringerem Maße, die Methylgruppen: in 53 absorbierten sie bei tieferer Feldstärke als in 54 ($\sigma = 1,78$ gegenüber $\sigma = 1,69$). Wegen des abschirmenden Effektes, den der Cyclopropanring⁴³⁾ auf Wasserstoffe ausübt, die über seiner Ringebene angeordnet sind, mußte 53 die Struktur eines E-2-Äthyliden-7-methyltricyclo [4.1.0.o^{1,3}]heptans und 54 die Struktur des Z-Isomeren zugesprochen werden.

Die dritte Fraktion 55 zeigte im IR-Spektrum Banden bei 1965 und 870 cm⁻¹, die charakteristisch für 1,3-disubstituierte Allene sind⁴⁴⁾. Die Struktur dieser Allenverbindung konnte mit Hilfe des NMR-Spektrums aufgeklärt werden, das drei Signalgruppen ($\sigma = 1,62$; 2,05 und 4,93) im Verhältnis 6 : 4 : 4 enthält, wobei das Signal um $\sigma = 1,62$ eine charakteristische Aufspaltung aufweist: zwei scharfe Signale, die symmetrisch um ein breites Signal angeordnet sind, sprechen für eine zweifache Kopplung, wie sie schon beim 2,3-Pentadien beobachtet worden war⁴⁵⁾.



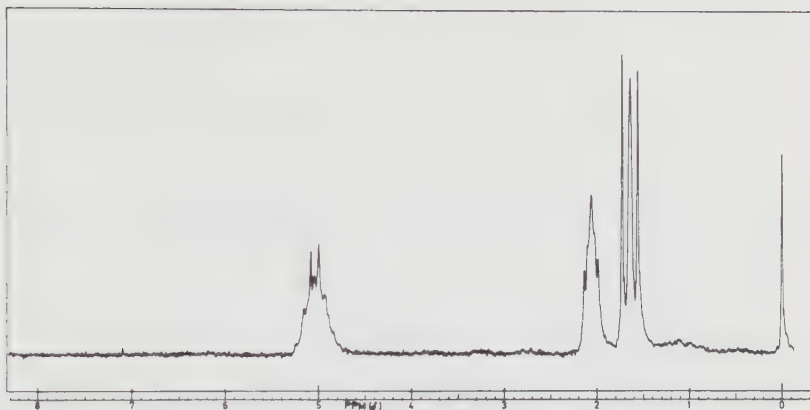


Abbildung 7:

NMR-Spektrum von 2,3,7,8-Decatetraen (55)

(CCl₄, innerer Standard: TMS, 60 MHz)

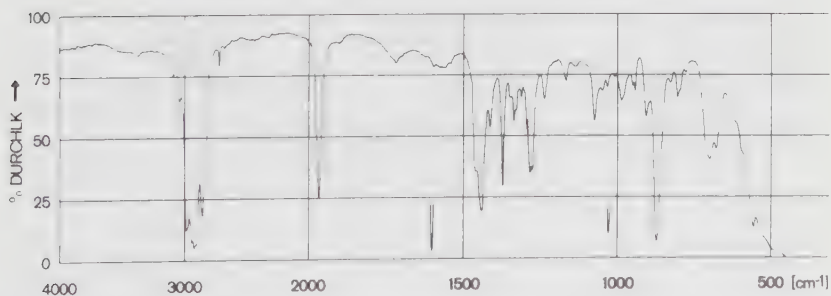


Abbildung 8:

IR-Spektrum von 2,3,7,8-Decatetraen (55)

(in Substanz, Eichsubstanz: Polystyrol)

Im Hinblick auf die spektroskopischen Daten und im Einklang mit der Elementaranalyse ließ sich 55 die Struktur eines 2,3,7,8-Decatetraen zuordnen. Die auf der präparativen Säule als einheitlich charakterisierte Fraktion 55 zeigte jedoch auf einer extrem polaren 100-m-Stahl-Kapillarsäule,⁺ daß das von uns isolierte Diallen 55 aus einem 1 : 1 Gemisch zweier Isomeren 56 und 57 besteht, deren R_F -Werte bei Retentionszeiten von ca. 100 min nur um zwei Minuten differierten.

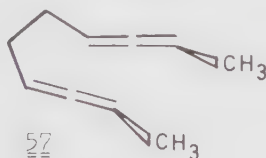
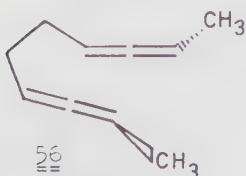
Da mit spektroskopischen Methoden eine Identifizierung der Isomeren als meso- bzw. rac-Verbindung unmöglich war, wurde auf eine klassische Methode zurückgegriffen.

In Analogie zu Arbeiten von Sondheimer⁴⁶⁾, der mit Hilfe des chiralen, tertiären Diamins (-)Sparteïn durch asymmetrische Induktion (-)Allene darstellen konnte, wurde das Diaddukt 52 in Gegenwart von (-)Sparteïn mit Methyllithium abgebaut.

⁺Wir danken Herrn Dr. Schomburg für die freundliche Unterstützung bei der Ermittlung optimalen Trennmateri-
als, die zur Bewältigung dieses Trennproblems maßgeblich beitrug.

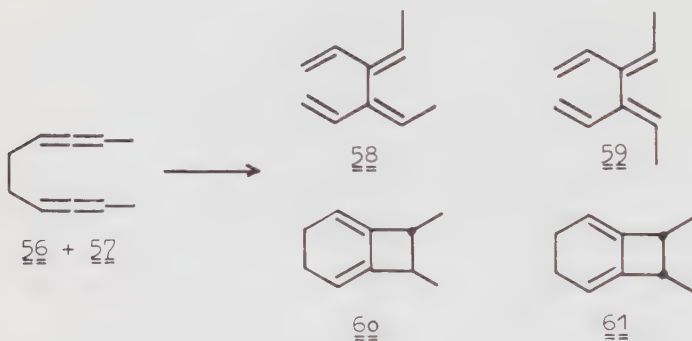
In der Tat entstand aus dem Diaddukt 52 ein optisch aktives Diallylgemisch, das analytisch eine nahezu 1 : 1 Zusammensetzung von 56 und 57 besaß. Augenscheinlich mußte demnach eins der Isomeren eine racemische Verbindung sein.

Auf einer stark polaren gepackten 8-m-GC-Säule wurde der Versuch unternommen, die Mischung zu trennen. Da die Peakform nach zweistündiger Retentionszeit keine Antrennung erkennen ließ, wurde von der Substanz wie bei einer Destillation ein Vorlauf, eine Hauptfraktion und ein Nachlauf getrennt aufgefangen. Während der Vorlauf eine 70 : 30 Zusammensetzung mit einem Drehwinkel von $\alpha_{365}^{20} = (-) 0,65^{\circ}$ (in Substanz) aufwies, zeigte der Nachlauf bei einem nahezu umgekehrten Verhältnis (35 : 65) einen Drehwinkel von $\alpha_{365}^{20} = (-) 0,94^{\circ}$ (in Substanz). Diese Unterschiede in Zusammensetzung und Drehwerten machten es möglich, dem auf polaren GC-Säulen langsameren Decatetraen die Struktur des rac-Diallens 57 und dem Decatetraen mit der kürzeren Retentionszeit die Struktur des optisch inaktiven meso-Diallens 56 zuzuordnen.



4.2. Die Thermolyse von meso- und rac-2,3,7,8- Decatetraen 56 und 57

Die Umlagerung der Diallylene 56 und 57 in der Gasphase führte bei 120°C zu vier Produkten, die sich gaschromatografisch trennen ließen. (58 11 min, 59 13,3 min, 60 15,5 min und 61 21,2 min)



Vor allem die NMR-Spektren wiesen die Produkte als strukturähnliche Paare aus. Während das eine Paar ein Verhältnis von nur 2 : 12 für ungesättigte zu gesättigten Wasserstoffen zeigte, konnten für die olefinischen Wasserstoffe des anderen Paares ein Verhältnis von 8 : 6 ermittelt werden. Aufgrund des für alle Isomeren gleichen massenspektroskopisch ermittelten Molekulargewichtes von $M = 134$ sowie im Hinblick auf das thermische

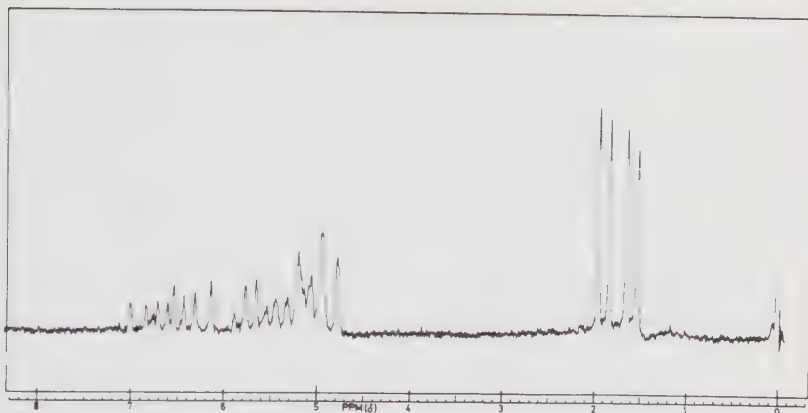


Abbildung 9:

NMR-Spektrum von Z,E-3,4-Diäthylidenhexa-1,5-dien (58)

(CCl₄, innerer Standard: TMS, 60 MHz)

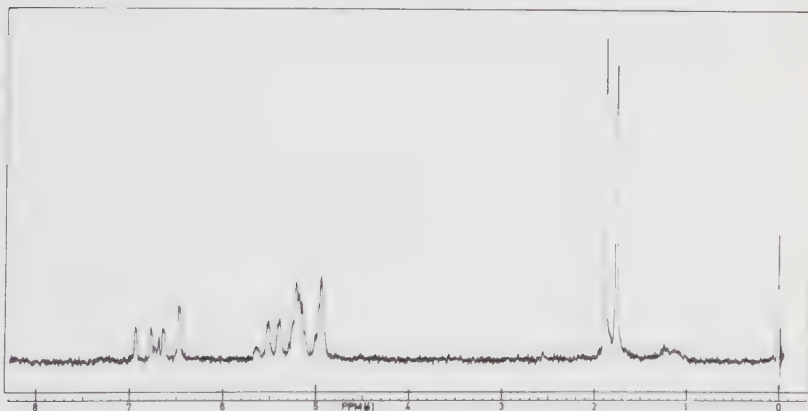


Abbildung 10:

NMR-Spektrum von E,E-3,4-Diäthylidenhexa-1,5-dien (59)

(CCl₄, innerer Standard: TMS, 60 MHz)

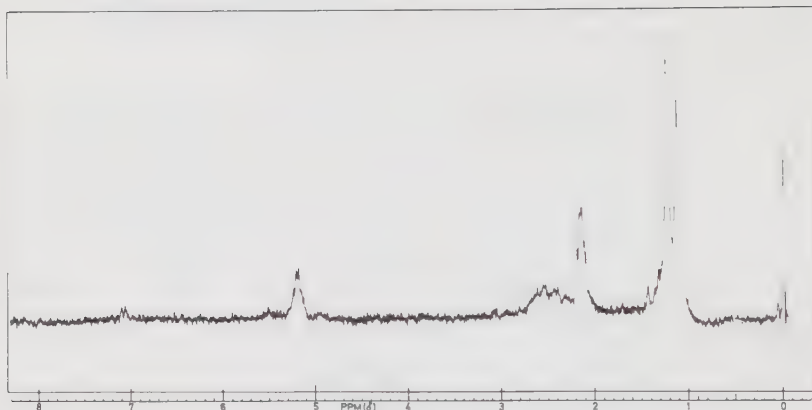


Abbildung 11:

NMR-Spektrum von trans-7,8-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-
-1,5-dien (60) (CCl_4 , innerer Standard: TMS, 60 MHz)

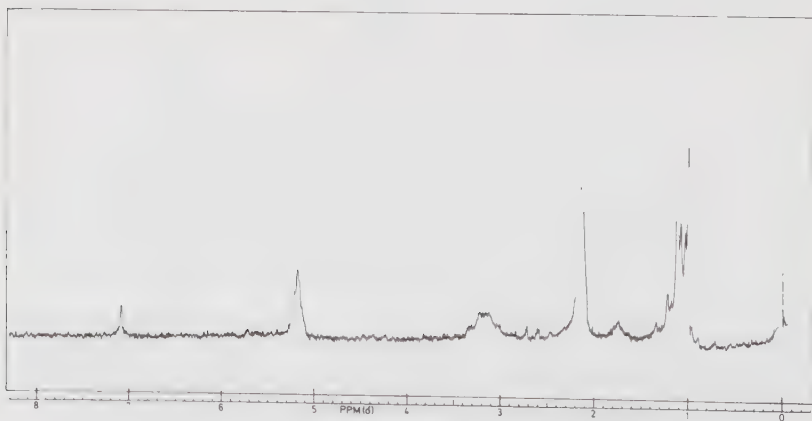


Abbildung 12:

NMR-Spektrum von cis-7,8-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-
-1,5-dien (61) (CCl_4 , innerer Standard: TMS, 60 MHz)

Verhalten des Grundkörpers 3 sprachen wir das eine Paar (58, 59) als 3,4-Diäthylidenhexa-1,5-dien und das andere Paar (60, 61) als 7,8-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien an.

Diese Zuordnung fand eine Bestätigung in den später zu diskutierenden Umlagerungen zwischen diesen Systemen (siehe Kapitel 5).

Die Stereochemie der beiden Bicyclen 60 und 61 konnte mit Hilfe der NMR-Spektren aufgeklärt werden. In Analogie zu anderen vicinalsubstituierten Ringsystemen wie 1,2-Dimethylen-3,4-dimethylcyclobutan⁴⁷⁾, 3,4-Dimethylcyclobuten⁴⁸⁾, 3,4-Dimethyl-1-cyclopenten⁴⁹⁾ ließ sich die Stereochemie der Methylgruppen an C₇ und C₈ aus den chemischen Verschiebungen der tertiären Protonen ableiten.⁺

Während dem Bicyclus 60 mit $\delta = 2,55$ für die tertiären Protonen die trans-Struktur zukam, konnte dem Isomeren 61 mit $\delta = 3,18$ die cis-Konfiguration zugeordnet werden.

⁺ trans-ständige Methylgruppen absorbieren bei niedrigerem Feld als cis-Methylgruppen, während trans-ständige Wasserstoffe bei höherem Feld als cis-ständige Resonanz zeigen.

Die beiden Tetraene 58 und 59 besitzen im Habitus ähnliche IR- und NMR-Spektren. Aufgrund der unterschiedlichen Bandenzahl mußte 59 eine symmetrische und 58 eine asymmetrische Struktur zukommen. Damit war 58 als Z,E-Isomeres festgelegt. Für 59 ergab sich das Problem zwischen einer E,E- bzw. Z,Z-Konfiguration zu unterscheiden. Wenngleich thermodynamische Überlegungen eine Z,Z-Geometrie als unwahrscheinlich erscheinen lassen, erlaubt die später zu besprechende thermische Isomerisierung der 7,8-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,5-diene 60 bzw. 61 eine eindeutige Zuordnung. Das symmetrische Tetraen 59 erwies sich als identisch mit dem durch Thermolyse von trans-60 erhaltenen Produkt, für das eine E,E-Konfiguration angenommen werden konnte.



Aber selbst wenn diese Zuordnung falsch wäre und 59 eine Z,Z-Geometrie besäße, würde dadurch die Aussage über die relativen Drehrichtungen des Ring-schlusses aus dem Bisallyldiradikal nicht verfälscht.

Die stereochemische Analyse des Ringschlusses setzt voraus, daß ein reines oder stark angereichertes Gemisch der diastereomeren Diallyne 56 oder 57 für die Umlagerung zur Verfügung steht. Deshalb führten wir eine aufwendige gaschromatografische Trennung des Diallyn-Gemisches durch.

Die bereits erwähnte hochpolare 8-m-GC-Säule durfte nur mit maximal 10 μ l Substanz 55 belastet werden, ohne daß die Trennung beeinträchtigt wurde. Nach zweistündiger Retentionszeit betrug die Peakbreite etwa 15 Minuten, wobei nach 10 Minuten etwa die Hälfte (ca. 5 μ l) der aufgegebenen Substanz die Säule verlassen hatte und eine meso/rac-Zusammensetzung von 68 : 32 zeigte. Dagegen hatte sich das Verhältnis in der zweiten Hälfte des Peaks kaum verändert (47 : 53). Daraus konnte gefolgert werden, daß das rac-57 unter den Trennungsbedingungen instabiler als die meso-Verbindung 56 war und deshalb nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Wir beschränkten uns deshalb auf die erste Fraktion, von der wir 110 μ l zu einer erneuten Trennung einsetzten, um zumindest ein reines meso-Decatetraen (56) zu erhalten.

In Portionen von nur 5 μ l Substanz wurden diese 110 μ l Mischung in Abständen von 25 Minuten aufgegeben, so daß bei gleichem Ausleseverfahren etwa 35 μ l eines

82 : 18 (meso/rac) Gemisches auskondensiert werden konnte.

In 5 Portionen à 7 μ l wurde nun eine dritte Trennung durchgeführt, die 15 μ l eines 95,8 % reinen meso-Diallens 56 erbrachte (Ausbeute der gesamten Trennung: 6,5 %).

Diese hoch angereicherte meso-Fraktion wurde in der Gasphase eine Stunde auf 120°C erhitzt und anschließend die Zusammensetzung der Produkte und der nicht umgesetzten Edukte bestimmt. Auf die gleiche Weise wurde mit einem 1 : 1 Gemisch der Diallene 56 und 57 verfahren⁺. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

⁺ Die Versuche wurden unter Zusatz eines inneren Standards (o-Xylol) durchgeführt, womit sichergestellt wurde, daß keine Substanzverluste (Kondensation, Polymerisation) >5 % stattfanden.

E d u k t e		P r o d u k t e				nicht umgesetzte + Edukte	
<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>	<u>61</u>	<u>56</u>	<u>57</u>
a	b	c	d	e	f	a	b
53,5	46,5	9,3	12,2	21,4	13,6	37,4	6,1
95,8	4,2	15,2	2,7	10,9	7,5	63,8	-

Tabelle 2:

Prozentuale Edukt- und Produktzusammensetzung vor und nach der Thermolyse der Decatetraene 56 und 57

Mit diesen Angaben lassen sich zwei Gleichungen aufstellen, aus denen durch geeignete Umformung (Substitution) die Produktzusammensetzung einerseits bei Einsatz reinen meso-Diallens 56 und andererseits reinen rac-Diallens 57 erhalten werden kann.

$$16,1 a + 40,4 b = 9,3 c + 12,2 d + 21,4 e + 13,6 f$$

$$32,0 a + 4,2 b = 15,2 c + 2,7 d + 10,9 e + 7,5 f$$

Diese beiden Ausdrücke können als zwei lineare Gleichungen mit zwei Unbekannten angesehen werden:

$$x_1 a + y_1 b = k_1 c + k_2 d + k_3 e + k_4 f \quad (1)$$

$$x_2 a + y_2 b = k_5 c + k_6 d + k_7 e + k_8 f \quad (2)$$

Aus Gleichung (1) lassen sich a bzw. b bestimmen:

$$a = \frac{k_1 c + k_2 d + k_3 e + k_4 f - y_1 b}{x_1} \quad (3)$$

$$b = \frac{k_1 c + k_2 d + k_3 e + k_4 f - x_1 a}{y_1} \quad (4)$$

Setzt man die Ausdrücke (3) bzw. (4) in Gleichung (2) ein und formt um, so erhält man zwei Gleichungen für b bzw. a, bei denen die rechten Seiten aus vier Summanden bestehen, die jeweils eine direkte Aussage über die Produktzusammensetzung machen:

$$a = \frac{k_5 - \frac{y_2}{y_1} \cdot k_1}{x_2 - \frac{y_2}{y_1} \cdot x_1} \quad c + \frac{k_6 - \frac{y_2}{y_1} \cdot k_2}{x_2 - \frac{y_2}{y_1} \cdot x_2} \quad d$$

$$+ \frac{k_7 - \frac{y_2}{y_1} \cdot k_3}{x_2 - \frac{y_2}{y_1} \cdot x_1} \quad e + \frac{k_8 - \frac{y_2}{y_1} \cdot k_4}{x_2 - \frac{y_2}{y_1} \cdot x_1} \quad f$$

$$b = \frac{k_5 - \frac{x_2}{x_1} \cdot k_1}{y_2 - \frac{x_2}{x_1} \cdot y_1} c + \frac{k_6 - \frac{x_2}{x_1} \cdot k_2}{y_2 - \frac{x_2}{x_1} \cdot y_1} d$$

$$+ \frac{k_7 - \frac{x_2}{x_1} \cdot k_3}{y_2 - \frac{x_2}{x_1} \cdot y_1} e + \frac{k_8 - \frac{x_2}{x_1} \cdot k_4}{y_2 - \frac{x_2}{x_1} \cdot y_1} f$$

Bezeichnet man die Diallene 56 und 57 mit a bzw. b und die vier Produkte 58, 59, 60, 61 mit c - f, so errechnet sich eine Produktzusammensetzung zwischen c - f, ausgehend von 100 a bzw. 100 b, wie sie in Tabelle 3 aufgeführt ist.

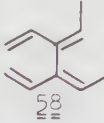
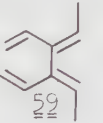
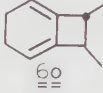
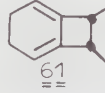
					Σ
	47,0	4,7	28,7	20,1	100,5
	4,3	26,9	39,5	24,3	95,0

Tabelle 3:

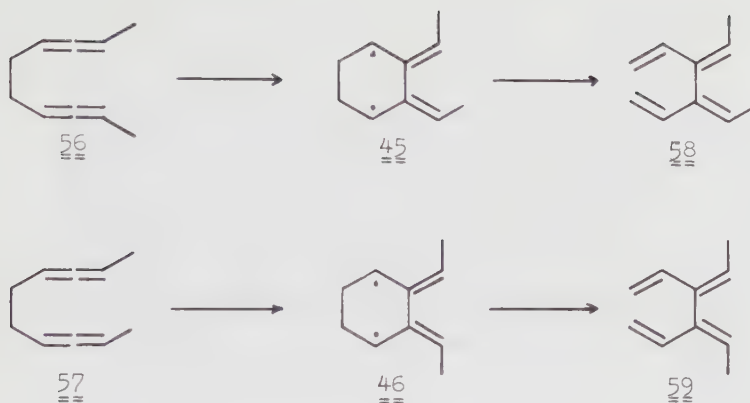
Produktverhältnis (prozentuales) der Thermolyse der reinen Diallene 56 und 57 und Kontrolladdition

Die Kontrolladditionen zeigen, daß nicht mit Gleichungen, sondern mit Näherungsbeziehungen gerechnet worden ist. Die relativ hohe Abweichung von 5 % bei der Addition für den Fall des rac-Diallens 57 ist auf einen zu hohen Wert von Y_2 , also die Abnahme ~~an~~ 57 im 95,8/4,2-Gemisch, zurückzuführen. Eine Überprüfung zeigte, daß bei der Umlagerung des 1 : 1 Gemisches nur 87 % (40,4 Teile) des rac-Anteiles abreagierten, während im anderen Fall 100 % (4,2 Teile) angenommen werden mußten.

Trotz dieses durch die experimentelle Nachweisgrenze bedingten Fehlers ist der Trend unverkennbar. Aus dem meso-Diallen 56 entsteht bevorzugt das Z,E-Tetraen 58, während das rac-Diastereomere 57 bevorzugt das symmetrische Tetraen 59 bildet.

Unter der Annahme, daß sich die Stereochemie der Ringöffnung vom Bisallyldiradikal zum Tetraen nicht ändert, entspricht das Ergebnis den eingangs gemachten Annahmen über die Geometrie des Übergangszustandes.

Aus meso-Decatetraen 56 entsteht bevorzugt das Z,E-45 und aus rac-Decatetraen 57 bevorzugt das E,E-2,3-Diäthyliden-1,4-cyclohexadiyl-Diradikal (47).



Vollkommen unerwartet ist jedoch das Verhältnis der beiden Bicyclen 60 und 61. Ausgehend von meso-Diallen 56 fanden wir nahezu das gleiche trans/cis-Verhältnis (59 : 41) wie ausgehend vom rac-Isomeren 57 (62 : 38).

Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, daß der Ringschluß nicht stereospezifisch erfolgte. Der aufgrund der Orbitalsymmetrie geforderte ausschließlich disrotative Ringschluß wird nicht beobachtet. Das Produktverhältnis deutet vielmehr auf einen durch die Thermodynamik bestimmten Reaktionsverlauf.

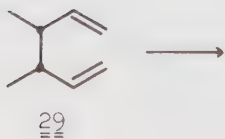
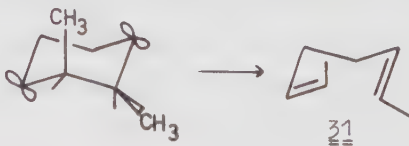
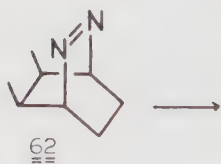
Damit liegt der ebenso seltene wie kuriose Fall vor, in dem ein Molekül auf der einen Seite

streng selektiv und auf der anderen Seite unspezifisch reagiert.

Augenscheinlich ist im planaren Bisallyldiradikal der Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO so gering, daß die Orbitalsymmetrie nicht bestimmend für den Reaktionsverlauf sein kann. Wir haben also ein "echtes" Diradikal vorliegen, das definitionsgemäß entartete oder nahezu entartete oberste besetzte Orbitale besitzt⁵⁰⁾.

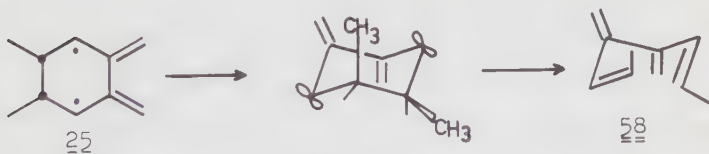
Wie aber ist dann die berichtete konrotative Ringöffnung des Diradikals zu verstehen?

Einen Hinweis liefert die Beobachtung, daß 1,4-Cyclohexadiyl-Diradikale ebenfalls eine streng selektive konrotative Ringöffnung erfahren.



Ausgehend von der Diazaverbindung $\underline{62}^{40)}$, dem Bicyclus $\underline{32}^{11)}$ sowie dem Dien $\underline{29}^{13)}$ wird immer das gleiche cis,trans-2,6-Octadien ($\underline{31}$) erhalten.

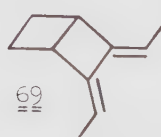
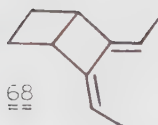
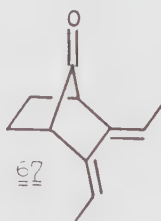
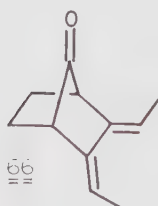
Das in allen drei Reaktionen durchlaufene Diradikal $\underline{63}$ öffnet sich in conrotativem Sinne, wobei der Zerfall aus einer Sessel-Konformation erfolgt. In analoger Weise sollte das Diradikal $\underline{25}$ beim Zerfall aus der Sessel- bzw. der Halbsesselkonformation das beobachtete Tetraen $\underline{58}$ liefern.



Die beobachtete Reaktionsweise wäre das Ergebnis einer "konformativen Kontrolle"⁵¹⁾; der Übergangszustand der Reaktion wird bestimmt durch den Kompromiß zwischen dem Streben nach maximaler Überlappung der sich öffnenden Bindungsorbitale mit den ungepaarten Radikal-orbitalen einerseits und durch konformative Kräfte andererseits.

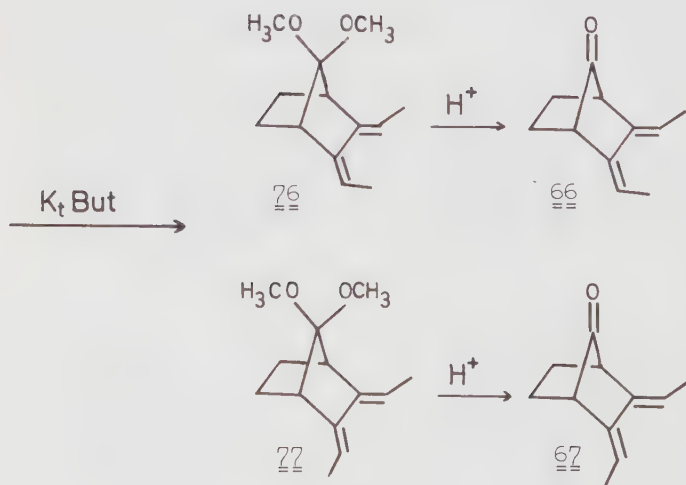
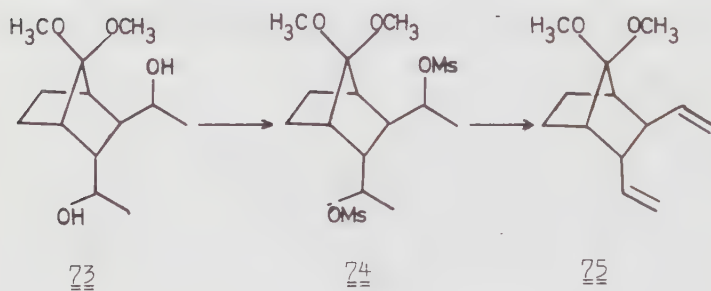
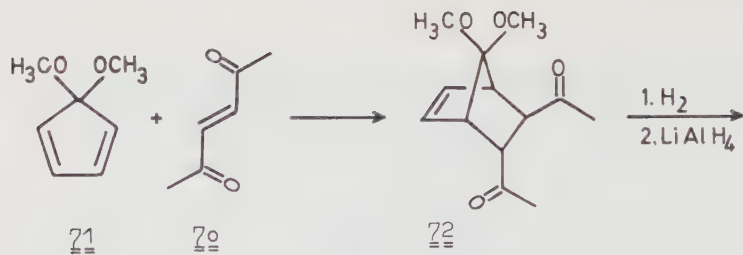
4.3. Die Synthese von Z,E- und E,E-2,3-Diäthyliden
bicyclo[2.2.1]-heptan-7-on (66) und (67)

Der oben abgebildeten Stereochemie für den Ringschluß des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl-Diradikals (1) liegt eine indirekte Argumentation zugrunde. Die Stereochemie des reagierenden Diradikals wird aus Modellbetrachtungen bzw. der beobachteten Stereochemie der Tetraene erschlossen. Im Hinblick auf die Bedeutung der Resultate erschien es wünschenswert, die Ergebnisse auf unabhängigem Wege zu bestätigen. Insbesondere sollte versucht werden, von einem in seiner Stereochemie eindeutig fixierten Diradikal auszugehen. Zwei Moleküle boten sich als Substrate an, das in den Positionen 8 und 9 substituierte 2,3-Dimethylenbicyclo-



[2.2.1]heptan-7-on und das in den Positionen 7 und 8 substituierte 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.0]hexan. Im Hinblick auf die vergeblichen Versuche von Erker³⁰⁾, die Z,E bzw. E,E substituierten Derivate 68 und 69 des 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.0]hexans (12) zu erhalten, erschien es sinnvoller für die leichter zugänglichen Ketone 66 und 67 eine Synthesestrategie zu entwickeln.

In Anlehnung an die Arbeiten von Tanida⁵²⁾, der das unsubstituierte System 16 beschrieben hat, planten wir die Synthese von 66 und 67 durch Addition von trans-3-Hexen-2,5-dion (70)⁵³⁾ an Cyclopentadienon-ketal 71⁵⁴⁾. Katalytische Hydrierung gefolgt von Reduktion mit Lithiumalanat sollte das Diol 73 ergeben, dessen Methansulfonsäureester 74 eine Eliminierung zumindest zur Divinylverbindung 75 erwarten ließ, die nach Heimbach⁵⁵⁾ unter basischen Bedingungen zu den Ketalen 76 und 77 umlagern sollte. Eine Hydrolyse sollte anschließend zu den gewünschten Ketonen 66 und 67 führen.

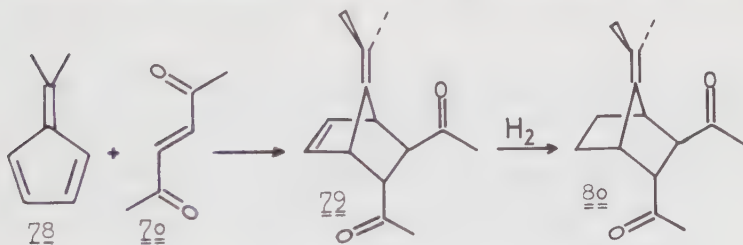


Schema 8:

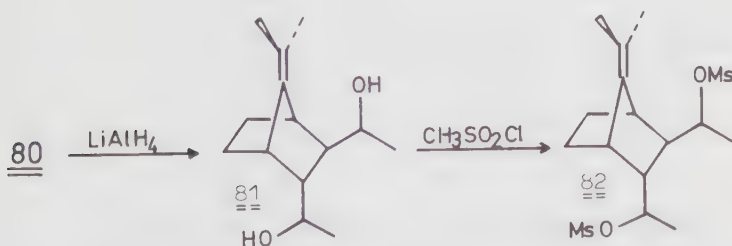
Der geplante Syntheseweg zu den Ketonen 66 und 67

Bereits die erste Stufe des Syntheseplanes ließ sich nicht verwirklichen. Die Addition an das Ketal 71 führte ausschließlich zu Dimeren von 71. Das Addukt 72 ließ sich nicht isolieren.

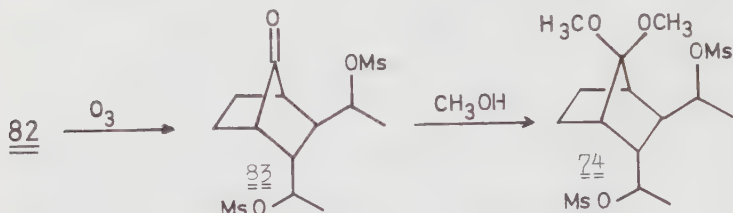
Dagegen konnte das trans-3-Hexen-2,5-dion (70) in guter Ausbeute an 6,6-Dimethylfulven (78) addiert werden⁵⁶). Das kristallin anfallende Addukt 79 (Fp = 82°C) wurde ohne weitere Reinigung zu 80 hydriert (Fp = 60°C).



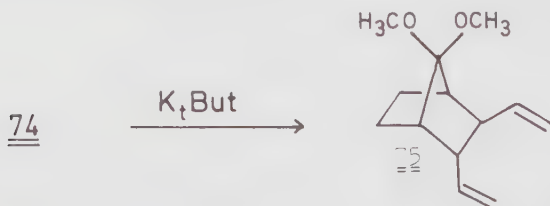
Anschließende Reduktion mit Lithiumalanat und Veresterung mit Methansulfonsäurechlorid führte in guter Ausbeute (93 %) zu 82.



Ohne weitere Reinigung wurde das Dimesylat 82 einer Ozonolyse unterworfen und das gebildete Keton 83 mit Methanol ketalisiert.



Die Ketofunktion mußte geschützt werden, da sie sich unter den Eliminierungsbedingungen als nicht inert erwies. Die Eliminierung des Ketals 74 dagegen führte zur erwarteten Divinylverbindung 75 (65 % Ausbeute), einer Verbindung, die sich, wenn auch unter Verlusten, destillieren ließ ($Sp_{0,2}$ $48^\circ C$)



Bei der Behandlung mit K_tBut in DMSO bei $60^\circ C$ erhielten wir zwei neue Verbindungen 76 und 77 in guter Ausbeute (90 %), die sich wie 3 : 1 verhielten und gaschromatografisch getrennt werden konnten.

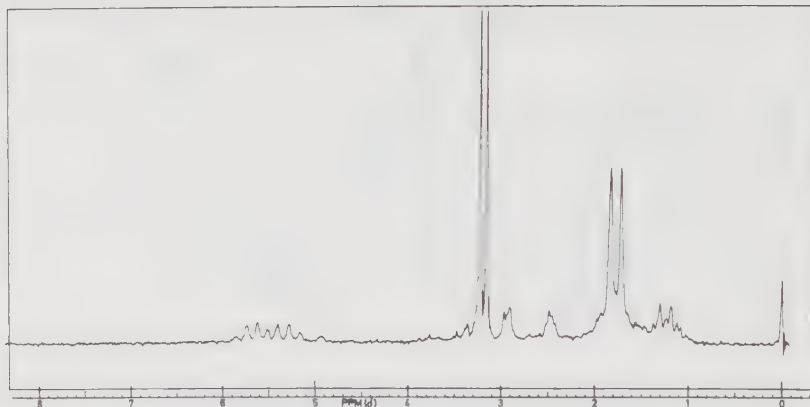


Abbildung 13:

NMR-Spektrum von Z,E-2,3-Diäthylidenbicyclo[2.2.1]-
heptan-7-ondimethylketal (76) (CCl_4 , innerer Standard:
TMS, 60 MHz)

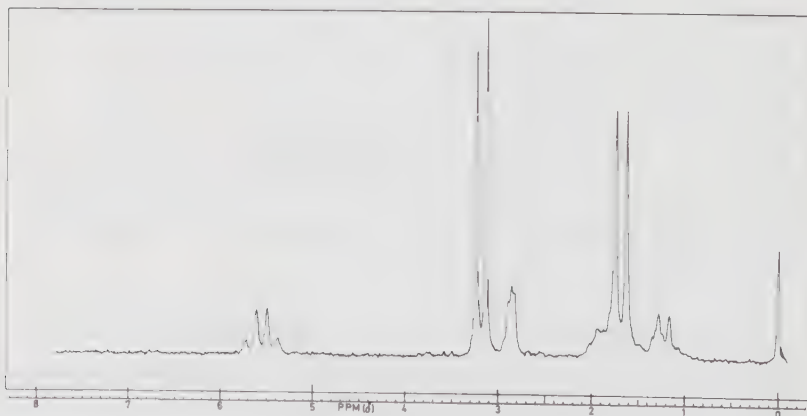


Abbildung 14:

NMR-Spektrum von E,E-2,3-Diäthylidenbicyclo[2.2.1]-
heptan-7-ondimethylketal (77) (CCl_4 , innerer Standard:
TMS, 60 MHz)

ren zuordnen.

Mit dieser Zuordnung steht das C^{13} -NMR-Spektrum in Übereinstimmung, das der symmetrischen Substanz insgesamt acht unterschiedliche C-Atome zuweist, von denen drei bei "off resonance" ein Quartett, eins ein Triplett, zwei ein Dublett und zwei ein Singlett zeigen.

Die Entscheidung, ob es sich bei der symmetrischen Verbindung 77 um eine E,E- oder eine Z,Z-Konfiguration handelt, konnte durch Vergleiche mit den NMR-Spektren von 1,2-Diäthylidencyclopropanen⁵⁷⁾ und -cyclobutanen⁴⁷⁾ zugunsten einer E,E-Geometrie getroffen werden. Durch die Nähe der benachbarten Doppelbindungen verschob sich die Absorption der vinyllischen Wasserstoffe zu tieferem Feld ($\delta = 5,55$), während die Methylgruppen zu höherem Feld verschoben waren ($\delta = 1,70$).

Der letzte Schritt der Synthese, die Deketalisierung in verdünnter Essigsäure, gelang in Ausbeuten um 60 %. Die massenspektroskopisch bestimmten Molekulargewichte der Produkte 66 und 67 und das Erscheinen einer starken Bande im IR-Spektrum bei 1785 cm^{-1} gestatten, 66 bzw. 67 als die gewünschten Ketone anzusprechen.

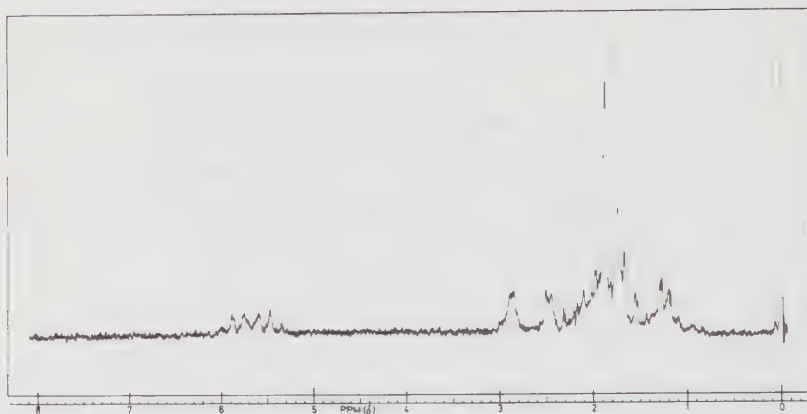


Abbildung 15:

NMR-Spektrum von Z,E-2,3-Diäthylidenbicyclo[2.2.1]-
heptan-7-on (66) (CCl_4 , innerer Standard: TMS, 60 MHz)

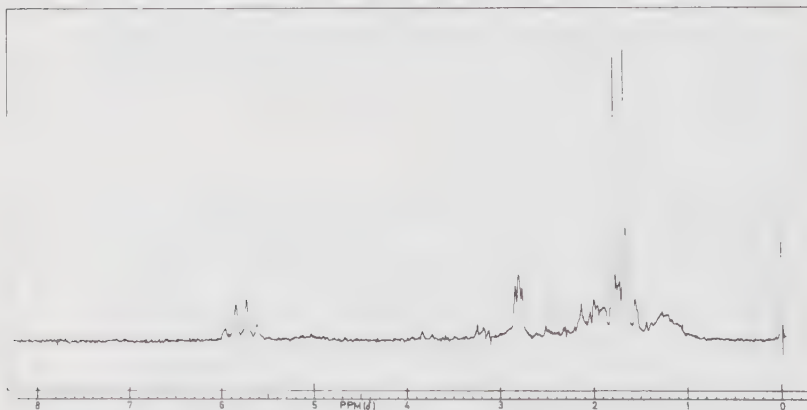
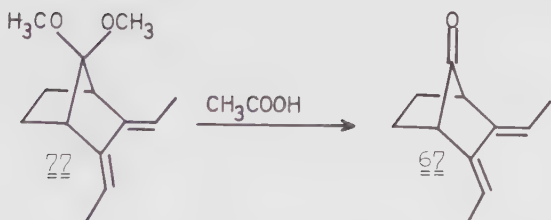
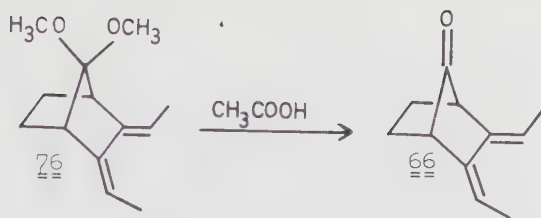


Abbildung 16:

NMR-Spektrum von E,E-2,3-Diäthylidenbicyclo[2.2.1]-
heptan-7-on (67) (CCl_4 , innerer Standard: TMS, 60 MHz)



Da sich die NMR-Spektren von 66 und 67 kaum von der jeweiligen Ketalvorstufe 76 bzw. 77 unterschieden, ordneten wir 66 die Struktur eines Z,E-2,3-Diäthylidenbicyclo[2.2.1]heptan-7-on und 67 die Struktur des E,E-Isomeren zu.

4.4. Die Photolyse von Z,E- und E,E-2,3-Diäthyliden-
bicyclo[2.2.1] heptan-7-on (66) und (67)

Die Photolyse⁵⁸⁾ von 66 und 67 in der Gasphase führte sowohl zu den von der Diallenthermolyse bekannten Tetraenen 58 und 59 und Bicyclen 60 und 61 als auch zu einem fünften Produkt 84⁵⁹⁾, dessen Konzentration zu tieferen Drucken zunahm. Überraschenderweise entstand diese Verbindung auch als einziges Produkt bei der thermischen Decarbonylierung⁶⁰⁾ der Ketone 66 und 67. Es gelang, von der außerordentlich instabilen Substanz ein NMR-Spektrum aufzunehmen, das eine Identifizierung als 2-Äthyl-3-vinyl-1,3-cyclohexadien (84) zuließ^{61, 63)}.

Tabelle 4 enthält eine Aufstellung über die Produkt-

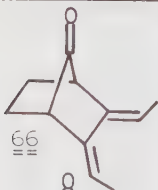
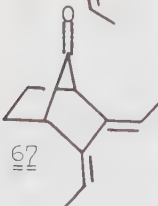
	<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>	<u>61</u>	<u>84</u>
 <u>66</u>	0,9	3,7	53,2	30,1	10,1
 <u>67</u>	0,6	3,3	52,5	32,4	4,1

Tabelle 4:

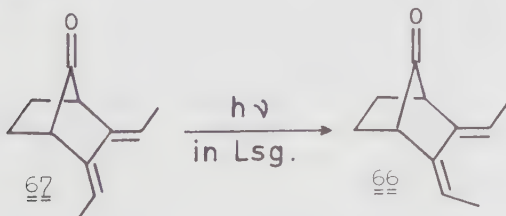
Die prozentuale Produktzusammensetzung der direkten Photolysen der Ketone 66 und 67 in der Gasphase

zusammensetzung der Photolyse bei Drucken ≥ 2 Torr, die mit den jeweils über 80 % isomeren-reinen Ketonen 66 und 67 durchgeführt wurden.

Das trans/cis-Verhältnis der Bicyclen von 65/35 bzw. 64/36 entspricht den Ergebnissen, die bei der Diallenthermolyse gewonnen wurden. Allerdings erscheint die eingangs gemachte Annahme, daß aus einem Z,E- (E,E) Keton 66 (67) nur ein Z,E- (E,E) Diradikal entsteht, sehr zweifelhaft, wenn man das Z,E/E,E-Verhältnis der Tetraene betrachtet, das unabhängig vom Ausgangsketon auf Seiten der symmetrischen Verbindung liegt.

Die naheliegende Vermutung, daß der Decarbonylierung eine Isomerisierung vorgeschaltet ist, konnte leider nicht in der Gasphase nachgeprüft werden, da es nicht möglich war, die nicht umgesetzten Ketone zurückzugewinnen.

Die direkte Photolyse in Lösung zeigte allerdings, daß hier eine Isomerisierung vom E,E-Keton zum E,Z-Keton stattfand.⁶⁴⁾

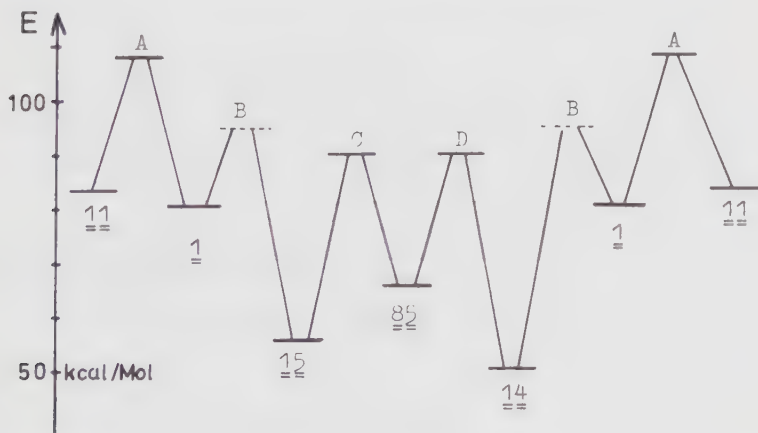


Diese Beobachtung zeigte, daß das gewählte System für eine stereochemische Analyse der Cyclisierung des Diradikals 1 ungeeignet ist. Auch die Versuche mit trans-Piperylen, einem guten Triplettquencher^{64b}), die Umlagerung in Lösung zu verhindern bzw. in der Gasphase das Produktverhältnis zu verändern, schlugen fehl.

Die erhoffte Synthese eines stereochemisch eindeutig markierten Diradikals wurde durch die vorgelagerte Isomerisierung zunichte gemacht, so daß wir uns auf die Ergebnisse der Diallenthermolyse beschränken mußten. Es ist allerdings zu erwarten, daß im Sinne der vorgelegten Synthese der Ketone 66 und 67 andere potentielle Vorläufer⁶⁵⁾ der 2,3-Diäthyliden-1,4-cyclohexadiyle dargestellt werden können. Die Thermolyse dieser Verbindungen sollte zu Diradikalen des Typs 1 führen, deren Stereochemie durch die Vorläufer vorgegeben ist. Mit Hilfe dieser Substrate sollte es möglich sein, die Interpretation zu überprüfen, die aufgrund der Diallenthermolyse getroffen werden konnte.

5. Die Hyperfläche des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl-Diradikals (1)

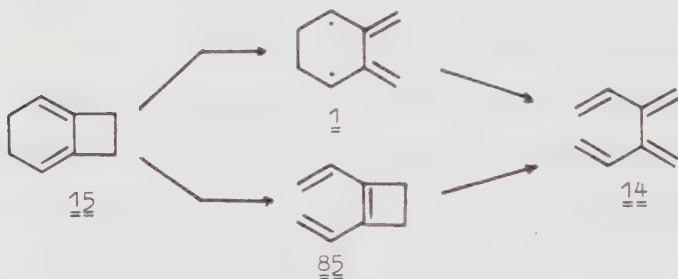
Die Arbeiten von Heiber³⁹⁾, Jacobs⁶⁶⁾ und Lennartz⁶⁷⁾ über die Kinetik der thermisch induzierten Umlagerungen des Diallens 11 und der aus 11 entstandenen Produkte 14 und 15 erlaubten wichtige Punkte auf dem Energieprofil dieser Reaktion zu fixieren. Mit Hilfe der Aktivierungsenergien der Prozesse 11 $\rightarrow$ (14 + 15) und 14 $\rightleftharpoons$ 15 sind ausgehend von dem Diallen 11, dem Bicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (15) und dem Dimethylenhexadien 14, deren Bildungswärme aus Inkrementen⁶⁸⁾ berechnet werden kann, die Übergangszustände A, B und C bezüglich ihrer Bildungswärme festgelegt (Schema), wobei aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes 14 $\rightleftharpoons$ 15 die aus Inkrementen abgeleitete Differenz der Bildungswärmen bestätigt werden konnte⁶⁷⁾.



Schema 9:

Das Energieprofil der Reaktionen 11 $\rightarrow$ (14 + 15) und 15 $\rightleftharpoons$ 14

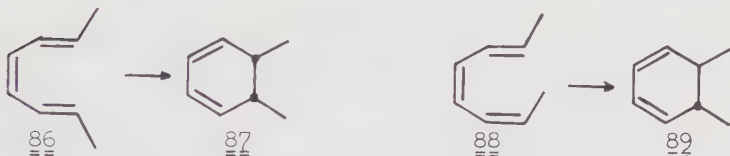
In diesem Energieschema kommt der von Erker³⁰⁾ beobachteten Reaktion $\underline{14} \rightleftharpoons \underline{15}$ eine zentrale Bedeutung zu, da die Umlagerung einerseits über das Diradikal $\underline{1}$ und andererseits über das von Heiber³⁹⁾ nachgewiesene 1,2-Divinylcyclobuten ($\underline{85}$) formuliert werden kann.



Sollte es sich hier um einen Prozeß handeln, der über das Diradikal $\underline{1}$ abläuft, dann wäre B mit C bzw. D identisch und damit in seiner Energie festgelegt. Erfolgt die Reaktion $\underline{15} \rightarrow \underline{14}$ jedoch über $\underline{85}$, dann muß B in seiner Bildungsenergie über C bzw. D liegen.

Eine stereochemische Analyse sollte eine Entscheidung über den Reaktionsverlauf der Umlagerung $\underline{14} \rightleftharpoons \underline{15}$ ermöglichen. Während die Ringöffnung von $\underline{1}$, wie oben gezeigt wurde, streng selektiv in conrotativem Sinn erfolgt, muß für die Bildung des Divinylcyclobutens $\underline{85}$ eine disrotative Ringöffnung gefordert werden.

Wie durch eine große Zahl von Beispielen ⁶⁹⁾ belegt wird, erfolgt die elektrocyclische Ringöffnung in Cyclohexadiensystemen stets streng im Sinne der Woodward-Hoffmann-Regeln¹⁾.



Für die stereochemische Untersuchung der Umlagerung $\underline{15} \rightarrow \underline{14}$ stand das cis-3,4-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien($\underline{39}$) zur Verfügung. Thermolyse dieser Substanz im Injektor eines analytischen Gaschromatografen führte zu zwei Produkten, $\underline{90}$ und $\underline{91}$, von denen $\underline{90}$ aufgrund seiner spektroskopischen Eigenschaften als ein geometrisches Isomeres des Tetraens $\underline{38}$ angesprochen werden mußte. Die höhere Symmetrie des NMR-Spektrums sowie das IR-Spektrum mit einer intensiven "trans"-Bande bei 965 cm^{-1} , aber ohne Absorption in dem für cis-olefine charakteristischen Bereich um 700 cm^{-1} , machten eine Identifizierung dieser Verbindung $\underline{90}$ als trans,trans-3,4-Dimethylenocta-2,6-dien möglich.

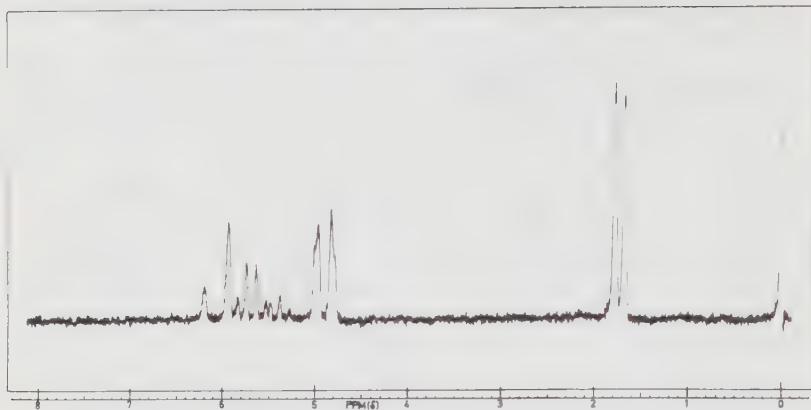


Abbildung 17:

NMR-Spektrum von trans, trans-4,5-Dimethylenocta-2,6-dien (90) (CCl_4 , innerer Standard: TMS, 60 MHz)

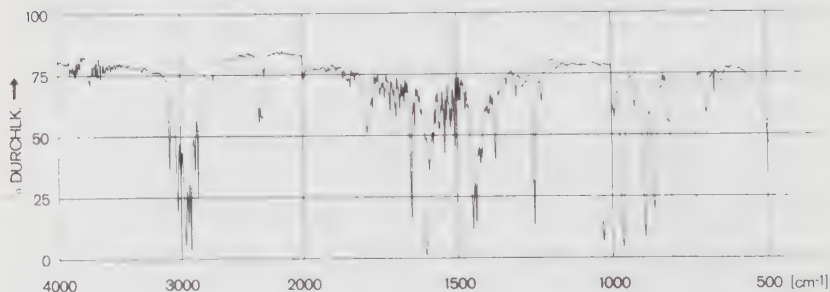
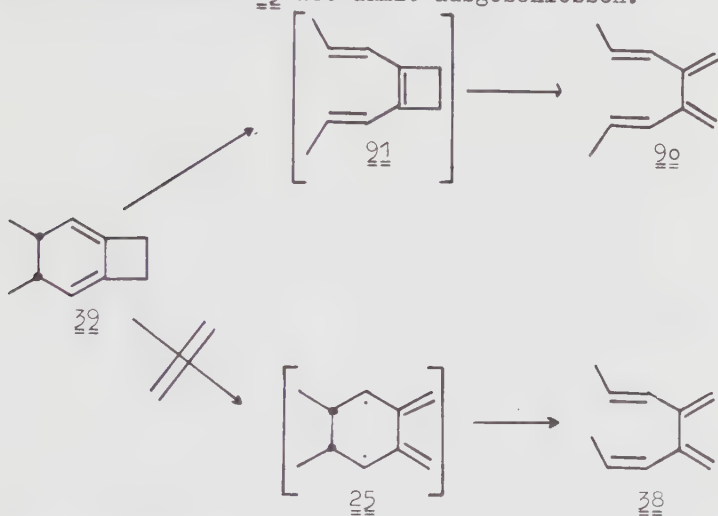


Abbildung 18:

IR-Spektrum von trans, trans-4,5-Dimethylenocta-2,6-dien (90) (in CCl_4 , Eichsubstanz: Polystyrol)

Die Öffnung des sechsgliedrigen Ringes in 39 ist damit disrotativ⁴⁹⁾ erfolgt, und ein Reaktionsablauf über das Diradikal 25 ist damit ausgeschlossen.



Diese Beobachtung legt nahe, daß die Umlagerung von 39 über ein Divinylcyclobutenderivat erfolgt, dessen Grundkörper 85 von Heiber³⁹⁾ bei der Thermolyse des Diallens 11 nachgewiesen worden war.

Tatsächlich entsteht auch in geringen Konzentrationen ein weiteres Produkt 91, das auch bei der Niederdruckthermolyse des meso-Dimethyloctatetraens 27 beobachtet werden konnte.

Die Umlagerung von 27 führte nämlich bei Drucken < 1 Torr und 120°C zu vier Produkten: 38, 39, 90 und 91. Während die Verbindungen 38 und 39 als die alleinigen Umlagerungsprodukte von 27 bei hohen Drucken (≥ 1 Torr) bekannt waren, stellten 90 und 91 die Umlagerungsprodukte des Bicyclus 39 dar. Die Struktur von 91

konnte zwar wegen seiner geringen Konzentration und vor allem wegen seines nur im Niederdruckbereich beobachteten Auftretens nicht mit spektroskopischen Methoden aufgeklärt werden; die Druckabhängigkeit seiner Bildung legt jedoch nahe, daß es sich in Analogie zu den Untersuchungen von Heiber um das zuvor postulierte Divinylcyclobutenderivat 91 handelt. Wie vom Grundkörper bekannt, führte die Umlagerung des Diallens zu schwingungsmäßig angeregten Produkten⁷⁰⁾, die bei hohen Gasdrucken durch Stoß desaktiviert werden. Thermolyse bei niedrigen Gasdrucken erlaubt jedoch eine sekundäre Umlagerung der Primärprodukte, im vorliegenden Fall also des zuvor getrennt untersuchten Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (92).

Vor dem Hintergrund dieser Interpretation wird die in Tabelle 5 widergegebene druckabhängige Produktverteilung bei der Thermolyse von 27 verständlich.

Druck	<u>38</u>	<u>32</u>	<u>91</u>	<u>90</u>
1,5 Torr	72,5	27,5	-	-
8,5 10^{-1} Torr	73,5	26,5	-	-
3,5 10^{-1} Torr	70,3	24,6	-	5,1
4 10^{-1} Torr	71,6	9,1	8,4	10,9

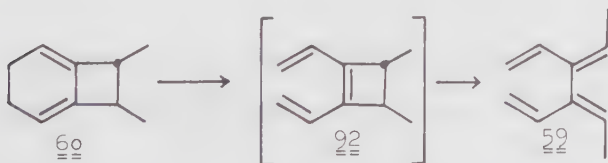
Tabelle 5 :

Prozentuale Produktverteilung bei der Thermolyse von 27 unter variablem Druck.

Im untersuchten Druckbereich ist das Tetraen 38 augenscheinlich stabil, sein Produktanteil bleibt praktisch konstant. Die Konzentration des Bicyclus 39 dagegen nimmt mit sinkendem Druck zugunsten von 90 bzw. 91 ab.

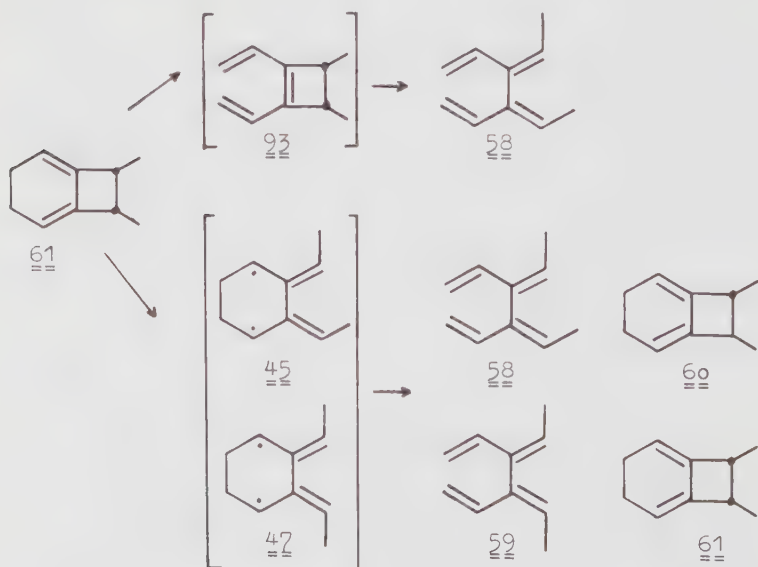
Unter Berücksichtigung einer analytischen Nachweisgrenze von 1 % erfolgt die Umlagerung von 39 wie oben beschrieben ausschließlich zu 90 und 91. Da aber das Diradikal 25 mit gleicher Selektivität 38 liefert, müssen sich die Übergangszustände B und C bzw. D um mindestens 4,4 kcal in ihrer Gibbs-Energie unterscheiden. Unterstellt man eine vergleichbare Aktivierungsentropie, dann ergibt sich für das Energieprofil eine ähnliche Minstdifferenz für die Bildungsenthalpien.

Eine obere Grenze für diese Energiedifferenz ergibt sich aus der Thermolyse der 7,8-Dimethylbicyclo-[4.2.0]octa-1,5-diene 60 und 61. Beim Erhitzen in der Gasphase stellt sich zwischen trans-7,8-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (60) und dem symmetrischen Tetraen 59 ein Gleichgewicht von 72 : 28 zugunsten des Bicyclus ein.



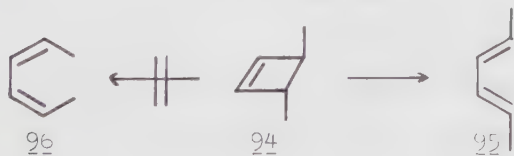
Diese Reaktion ist als zweistufiger electrocyclischer Prozeß über ein intermediäres Divinylcyclobuten-Derivat 92 im Sinne der zuvor gegebenen Interpretation verständlich. Im Hinblick auf die unspezifische Cyclisierung der Diradikale 45 bzw. 47 muß deren intermediäre Bildung ausgeschlossen werden.

Auf der anderen Seite führt die Thermolyse des cis-Bicyclus 61 neben dem erwarteten Z,E-Tetraen 58 zu zwei weiteren Produkten, dem E,E-Tetraen 59 sowie dem trans-Bicyclus 60. Die Bildung dieser Produkte zeigt, daß jetzt die Bildung der Diradikale 45 und 47 mit der electrocyclischen Ringöffnung zum Divinylcyclobuten 92 konkurriert.



Während die um 1 - 2 kcal/mol erhöhte Ringspannung⁷¹⁾ in 61 gegenüber 60 bei der Bildung der Diradikale 45 bzw. 47 frei wird und damit die Aktivierungsenergie absenkt, profitiert die elektrocyclische Ringöffnung zum Divinylbicyclobuten 89 nicht von diesem Effekt. Damit wird deutlich, daß die zuvor mit mindestens 4,4 kcal/mol abgeschätzte Energiedifferenz zwischen B und C bzw. D auch nicht wesentlich größer sein kann. Bereits eine kleine zusätzliche Ringspannung genügt, um die konkurrierende Bildung der Diradikale, ausgehend von Bicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien-Systemen, zu ermöglichen.

Bei der Diskussion der Struktur 59 war offen geblieben, ob es sich um ein E,E- oder ein Z,Z-konfiguriertes Tetraen handelt. Im Hinblick auf das zuvor erwähnte Gleichgewicht 60 $\rightleftharpoons$ 59 und dessen Interpretation über konzertierte, elektrocyclische Prozesse liegt in Analogie zur Umlagerung des trans-Dimethylcyclobutens 94⁴⁸⁾ eine E,E-Konfiguration nahe.



Die Ringöffnung erfolgt ausschließlich zum trans, trans-2,4-Hexadien (95).

6. Zusammenfassung

Die Synthesen von meso-4,5-Dimethylocta-1,2,6,7-tetraen (27), meso-2,3,7,8-Decatetraen (56) und rac-2,3,7,8-Decatetraen (57) werden beschrieben.

Die thermischen Umlagerungen dieser Diallene führen in der Gasphase jeweils zu stereospezifisch substituierten Derivaten des 2,3-Dimethylen-1,4-bicyclohexadiyl-Diradikals, 25, 45 bzw. 47, die auf der einen Seite Ringöffnung zu Derivaten des 3,4-Dimethylenhexa-1,5-diens 38, 58 bzw. 59 erfahren und auf der anderen Seite in einer intramolekularen Konkurrenzreaktion dimethylsubstituierte Bicyclo[4.2.0]octa-1,5-diene 39, 60 bzw. 61 bilden.

Die Untersuchung der Stereochemie dieser Reaktionen zeigt, daß auf der einen Seite die Ringöffnung der Diradikale streng selektiv im Sinne einer Conrotation erfolgt, während der konkurrierende Ringschluß unspezifisch verläuft.

Die stereoselektive Ringöffnung wird als Ausdruck einer konformativen Kontrolle gewertet.

Die Synthesen von E,E- und Z,E-2,3-Diäthylenbicyclo[2.2.1]heptan-7-on (66) und (67) werden beschrieben.

7. Beschreibung der Versuche

Die Schmelz- und Siedepunkte der beschriebenen Verbindungen sind nicht korrigiert.

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

Infrarot-Spektren	Perkin-Elmer Infrarot-Gitterspektrometer 325
^1H -NMR-Spektren	Hochauflösungs-Kernresonanzspektrometer Varian A-60 D
Massenspektren	CH-5 MAT-Varian

Die gaschromatografischen Analysen wurden mit den Fraktometern Perkin-Elmer F₆, F₇ und F₂₀ durchgeführt.

Die quantitative Auswertung der Fraktogramme geschah mit dem Integrator Autolab 6300.

Zur präparativen Trennung wurde der Gaschromatograf Varian Aerograph 90-P benutzt.

Die folgenden stationären Phasen wurden verwendet:

Silicon-Säule	0,2-0,3 mm Kieselgur mit 20 % Siliconöl DC 200
B,B'-Oxidipropionitrilsäule	0,2-0,3 mm Kieselgur mit 20 % B,B'-Oxidipropionitril
Apiezon-L-Säule	60 - 80 mesh, Chromosorb P AW-DMCS, mit 20 % Apiezon-L
SE 30 - Säule	60 - 80 mesh, Chromosorb P AW-DMCS, mit 20 % SE 30
JXR- Säule	60 - 80 mesh, Chromosorb P AW-DMCS, mit 20 % JXR

Fraktonitril III - Säule	60 - 80 mesh, Chromosorb P AW-DMCS, mit 10 % TCEP
Fraktonitril VI - Säule	60 - 80 mesh, Chromosorb P AW-DMCS, mit 10 % Frakton. VI

Die jeweils verwendete stationäre Phase, Arbeitstemperatur und Länge der Säule sind im Text angegeben. Als Trägergas wurde Helium verwendet.

Zur Durchführung der Thermolysen im Strömungssystem diente der Injektorblock des Gaschromatografen. Die Thermolyse im statischen System wurde in der von Th. Schmidt⁷²⁾ beschriebenen Apparatur durchgeführt.

Die in Substanz gemessenen IR-Spektren wurden mit 0,023 cm KBr-Zellen aufgenommen. Die in CCl_4 gemessenen Spektren wurden mit einem KBr-Zellenpaar aufgenommen (Schichtdicke: 0,104 cm). Die Spektren wurden mit den Banden bei 1028 und 1600 cm^{-1} von Polystyrol geeicht.

Zur Bestimmung der Drehwerte diente das Polarimeter 141 von Perkin-Elmer, wobei eine thermostatisierte 10 mm-Küvette aus optischem Glas mit einem Inhalt von 23 μl benutzt wurde.

Herrn Dr. D. Müller sei für die Aufnahme der Massenspektren gedankt.

Herrn R. Breuckmann danke ich für die Hilfe bei der

Durchführung einiger gaschromatografischer Analysen,
Herrn F. Fründ für die Hilfe bei präparativen Arbeiten.

Für zahlreiche Anregungen und Diskussionen bin ich
Herrn Dr. G. Erker, Herrn Dr. R. K. Russell, Herrn Dipl.
Chem. M. Biermann, Herrn Dipl. Chem. J. Esser, Herrn
Dipl. Chem. J. Hedding, Frl. Dipl. Chem. M. Heiber,
Herrn Dipl. Chem. U. Priesnitz und Herrn Dipl. Chem.
G. Wegener dankbar.

Mein besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse
und die wertvolle Hilfe bei der Durchführung dieser
Arbeit gilt Herrn Prof. Dr. W. R. Roth.

Mono- und Diaddukt $\underline{\underline{30}}$ und $\underline{\underline{36}}$

29,7 g (0,27 Mol) $\underline{\underline{29}}$ werden in 270 g (1,08 Mol) Bromoform gelöst und 0,5 g Triäthylbenzylammoniumchlorid (TEBA-Chlorid) als Katalysator versetzt. Diese Lösung gibt man dann auf 100 ml 50 %ige Natronlauge und rührt sehr stark mit einem Körbchenrührer über 68 Stunden. Am Anfang entsteht eine zähe Emulsion, die aber zunehmend dünnflüssiger wird. Die ersten vier Stunden ist eine Temperaturentwicklung festzustellen, so daß mit einem Eisbad auf Zimmertemperatur gekühlt werden muß. Die Farbe des Reaktionsgemisches ändert sich im Laufe der Zeit von nahezu farblos bis hellbraun. Das Reaktionsgemisch wird mit 200 ml Methylenchlorid und 100 ml Wasser verdünnt, dann wird filtriert. Man trennt die wäßrige Phase ab und wäscht die organische Phase mit Wasser neutral, trocknet über Natriumsulfat und zieht im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel ab. Bei 10 Torr können dann unverbrauchtes $\underline{\underline{29}}$ und Bromoform über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen entfernt werden. Die beiden Reaktionsprodukte $\underline{\underline{30}}$ und $\underline{\underline{36}}$ lassen sich im Ölpumpenvakuum über eine Zinke-Apparatur destillieren.

$\underline{\underline{36}}$: Sp 49° 0,04 Torr

$\underline{\underline{30}}$: Sp 118° 0,04 Torr; Fp: 28°C

Ausbeute bezogen auf 29

36 : 25,8 g (0,091 Mol) $\hat{=}$ 33,8 %

30 : 38,8 g (0,088 Mol) $\hat{=}$ 32,6 %

Gesamtausbeute : 66,4 %

meso-4,5-Dimethylocta-1,2,6,7-tetraen (27)

Bei -30°C werden 4,8 g (0,01 Mol) 30 in 50 ml absolutem Äther gelöst und innerhalb von 20 Minuten tropfenweise mit 13 ml 2 molare Methyllithium-Äther-Lösung versetzt. Innerhalb einer Stunde läßt man unter Rühren auf 0°C aufwärmen und setzt dann ca. 40 ml Wasser zu, bis keine Wärmeentwicklung mehr zu beobachten ist. Die Ätherlösung wird abgetrennt und die wäßrige Phase mit wenig Äther extrahiert, die vereinigten Ätherlösungen mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wird im Rotationsverdampfer auf 100 ml Ätherlösung eingeengt. Auf einer 2 m- β,β' -Oxidipropionitril-Säule, wurde die Lösung gaschromatografisch aufgetrennt, wobei 37 nach 10,5 min und 27 nach 13 min auskondensiert werden konnten (Nebelentwicklung!).

Ausbeuten bezogen auf 30:

37 : 290 mg (0,021 Mol) $\hat{=}$ 21 %

27 : 475 mg (0,035 Mol) $\hat{=}$ 35 %

Gesamtausbeute : 56 %

Analyse von <u>27</u> :	% C	% H
Ber. 89,56		10,44
Gef. 89,46		10,64

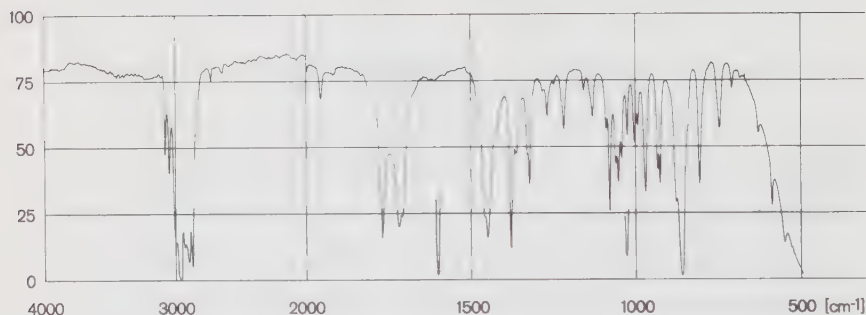


Abbildung 19:

IR-Spektrum von cis-4,5-Dimethyl-2-methylen-1,2,3,4,5,6,7-heptan (27) (in Substanz, Eichsubstanz: Polystyrol)

Gasphasenthermolyse von meso-4,5-Dimethylocta-1,2,6,7-tetraen (27)

a) Injektor eines Gaschromatografen

Die Thermolyse von (27) im Injektor ($T_{\text{Inj.}}: 400^{\circ}\text{C}$) eines Gaschromatografen führte zu drei Substanzen, die auf einer 4m-DC 200-Säule ($T_{\text{S}} = 115^{\circ}\text{C}$) getrennt und isoliert werden konnten: 90 (13,5 min), 38 (15 min) und 97 (19 min).

97 wurde aufgrund seines NMR-Spektrums als trans,trans-4-Methyl-5-methylenocta-1,3,6-trien angesprochen.

Seine Bildung wurde auf eine Pentadienylwasserstoffverschiebung zurückgeführt, wie in einem getrennten Versuch eindrucksvoll gezeigt werden konnte. Unter den obigen Bedingungen ist die trans,trans-Verbindung 90 inert, während sich 38 zu 97 umlagern ließ.

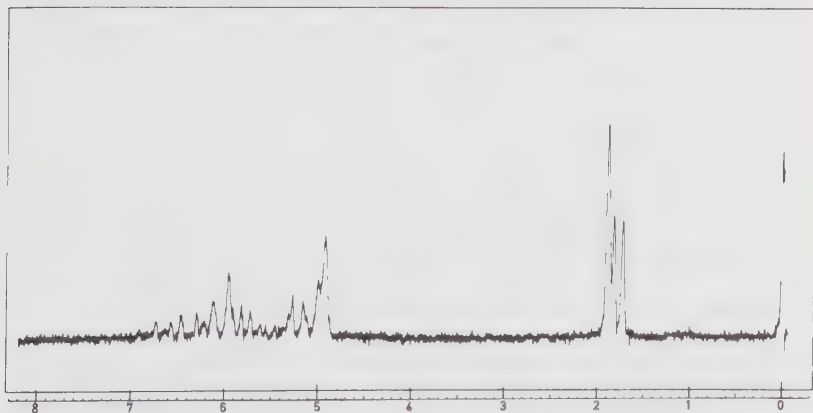
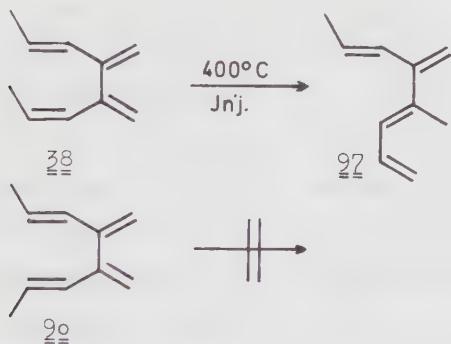


Abbildung 20:

NMR-Spektrum von trans, trans-4-Methyl-5-methylenocta-1,3,6-trien (97) (CCl₄, innerer Standard: TMS, 60 MHz)

Diese Zuordnung steht im Einklang mit dem massenspektroskopisch bestimmten Molekulargewicht von $M = 134$ und dem NMR-Spektrum, das ein Dublett bei $\delta = 1,78$ (3 H), ein breites Singlett bei $\delta = 1,88$ (3 H) und ein komplexes Multiplett von $\delta = 4,86 - \delta = 6,95$ für 8 olefinische Protonen zeigt.

b) statisches System

Die Umlagerung von 27 bei 120°C wurde in einem statischen System durchgeführt, wie es von Th. Schmidt⁷²⁾ beschrieben ist. Die Substanz wurde direkt in das evakuierte System eingespritzt. Nach der Thermolyse konnten die Produkte und die nicht umgesetzten Edukte bei -196°C auskondensiert werden, bis der Druck auf etwa 10^{-3} Torr abgesunken war. Da mit Mischungen von 27 in Pentan gearbeitet wurde, konnte durch Variation der Pentanmenge (0 - $100\ \mu\text{l}$) ein beliebiger Druck zwischen $4 \cdot 10^{-2}$ und 1,6 Torr eingestellt werden. Die Konzentration von 27 im Lösungsmittel variierte dabei zwischen 100 % und 20 %.

Die Umlagerung von 27 zu den vier Produkten wurde auf einer analytischen Silikon-Säule (1,5 m - DC 200, T_{G} 100°C) gaschromatografisch verfolgt: 90 (9 min), 38 (10 min), 39 (16 min), 91 (25 min). 39 konnte bei Umlagerung von $100\ \mu\text{l}$ 27 bei 1,6 Torr und 120°C über 16 Stunden und anschließender gaschromatografischer Trennung auf einer 4-m - DC-200, ($T_{\text{G}} = 115^{\circ}\text{C}$, 20 min) in ausreichender Menge für eine Identifizierung erhalten werden.

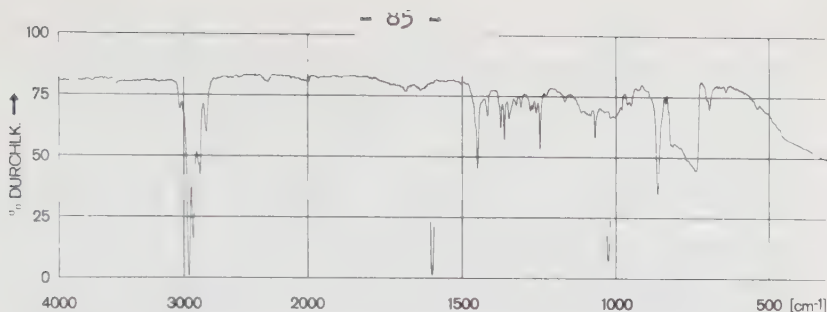


Abb. 21: IR-Spektrum von cis-3,4-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (39) (in CCl_4 , Eichsubstanz: Polystyrol)

Die Gasphasenthermolyse von cis-4,5-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (39)

Die Thermolyse von 39 wurde im Injektor eines analytischen Gaschromatografen mit einer etwa 10 %igen Tetrachlorkohlenstofflösung von 39 durchgeführt (F 20, $T_{\text{Inj.}}$ 400°C , T_S 100°C), wobei die Analyse des Pyrrolysates folgende Zusammensetzung ergab: 90 33,5 %, 39 53,7 %, 91 12,5 %.

Die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung von meso-4,5-Dimethylocta-1,2,6,7-tetraen (27) bei 120°C in der Gasphase

Es wurden jeweils 20 l einer 10 %igen Diallen 27/Pentan-Lösung in das auf etwa 10^{-3} Torr evakuierte 20-l-Reaktionsgefäß eingespritzt. Nachdem sich immer ein Druck von $7 \cdot 10^{-1}$ Torr eingestellt hatte, wurde der Reaktor verschlossen. Nach der Thermolysezeit, die zwischen einer halben und vierzehn Stunden

variierte, wurde innerhalb von 15 Minuten das Pyrrolysat in der 1-1-Vorlage ausgefroren, wobei sich jedesmal ein Druck von etwa 10^{-3} Torr einstellte. In einer weiteren halben Stunde wurde dann in den Kühlfinger umkondensiert. Nachdem nochmals 20 μ l Pentan eingespritzt worden waren, die eventuell auf den Wandungen des Kühlfingers haftende Substanzen abspülten, konnte das Pyrrolysat auf der bereits erwähnten analytischen Siliconsäule gaschromatografisch analysiert werden.

sec	Umsatz	$1/t \cdot 2,3 \cdot \lg C_0/C_t$
1800	23,8 %	$1,51 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
3600	42,4 %	$1,53 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
7200	73,7 %	$1,40 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
52200	90,7 %	$0,43 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Tabelle 6 :

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{120^\circ\text{C}}$ der Umlagerung von meso-4,5-Dimethylocta-1,2,6,7-tetraen (22)

Betrachtet man den letzten Wert als Ausreißer, so ergibt sich für $k = 1,48 \cdot 10^{-4} \pm 0,07 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Die drei beobachteten Produkte 38, 39 und 91 zeigen ein relativ konstantes Produktverhältnis unabhängig von der Reaktionsdauer:

38: $69,0 \pm 0,8 \%$

39: $25,7 \pm 0,3 \%$

91: $5,1 \pm 0,7 \%$

Destillation von cis,trans-2,6-Octadien (31)

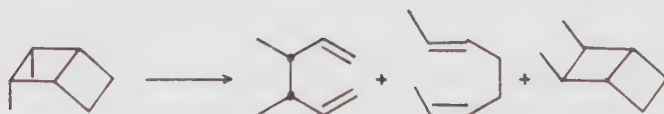
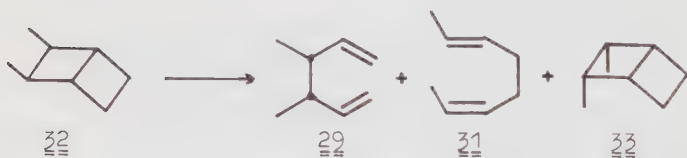
Bei der Flow-Thermolyse von endo,endo- und exo,exo-5,6-Dimethyl-2,3-diazabicyclo [2.2.2]oct-2-en konnte ein Gemisch von vier Substanzen 29, 31, 32 und 33 erhalten werden, aus dem meso-3,4-Dimethylhexa-1,5-dien (29) destillativ entfernt wurde³²).

Weitere Destillation des verbleibenden Gemisches, das zu 71,5 % aus 31, 19,5 % aus 32 und 9 % aus 33 bestand, führte auf 55-cm-Spaltrohrkolonne in einer Argonatmosphäre (760 Torr) bei einer Destillationsgeschwindigkeit von 3 ml/h zu 22 g eines weiteren Gemisches (Sp 123°C). Die gaschromatografische Analyse auf einer 3-m-Apiezon-Säule, T_S 100°C, zeigte eine Zusammensetzung von 88 % 31 und 12 % 32. Damit waren 84 % (19,4 g) des Octadiens abgetrennt worden.

Das NMR-Spektrum der Begleitsubstanz 32, die ausschließlich gaschromatografisch (3-m-Apiezon-Säule) abgetrennt werden konnte, wies nur zwei Signalgruppen auf, ein Dublett bei $\delta = 0,93$ (6 H) und ein Multipllett um $\delta = 2,25$ (8 H). Damit konnte für die Struktur von 32 ein Olefin ausgeschlossen werden. Aufgrund des massenspektroskopisch bestimmten Molekulargewichtes von M = 95 und dem IR-Spektrum, das den gleichen Habitus wie das von Martin identifizierte endo,endo-2,3-Dimethylbicyclo[2.2.0]hexan (33) aufwies, konnte 32 die Struktur des exo,exo-Isomeren zugewiesen werden.

Die Unterscheidung zwischen endo, endo- und exo, exo-⁷³⁾
Struktur konnte durch Vergleich mit den in Stellung
5 und 6 Deuterium-markierten Isomeren d_2 - $\underline{\underline{32}}$ und
 d_2 - $\underline{\underline{33}}$ getroffen werden.

Einen weiteren Strukturbeweis lieferten die Thermo-
lysen von $\underline{\underline{32}}$ und $\underline{\underline{33}}$ im Injektor eines Gaschromato-
graphen ($T_{inj.} 390^\circ C$). Sowohl $\underline{\underline{32}}$ als auch $\underline{\underline{33}}$ zer-
fielen in $\underline{\underline{29}}$, $\underline{\underline{31}}$ und den jeweils isomeren Bicyclus:



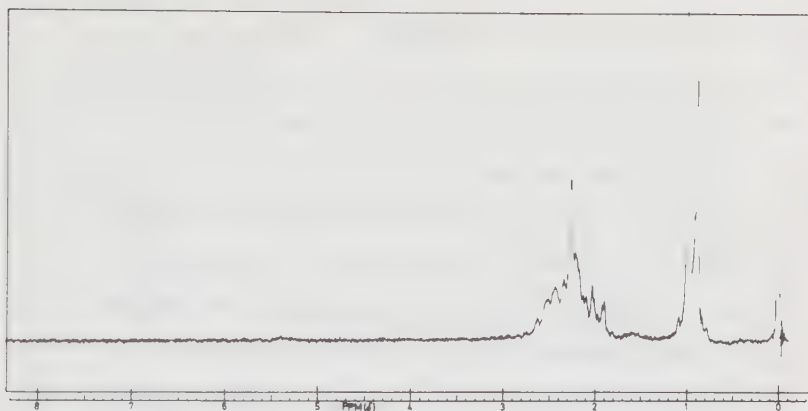


Abbildung 22:

NMR-Spektrum von exo, exo-2,3-Dimethylbicyclo[2.2.0]-
hexan (32) (CCl_4 , innerer Standard: TMS, 60 MHz)

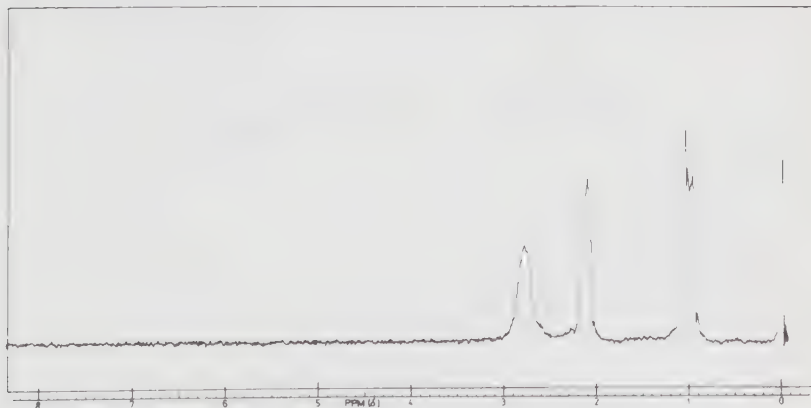


Abbildung 23:

NMR-Spektrum von endo, endo-2,3-Dimethylbicyclo[2.2.0]-
hexan (33) (CCl_4 , innerer Standard: TMS, 60 MHz)

Diaddukt 52

Die Darstellung von 52 geschieht im Sinne der Synthese von 30. 22 g des Destillates 31 und 32 (0,18 Mol 31) wurden mit 0,5 g TEBA-Chlorid in 175 g (0,7 Mol) Bromoform gelöst und auf 100 ml 50 %ige Natronlauge gegeben. Es wird 72 Stunden stark gerührt und die anfangs starke Wärmeentwicklung mit einem Eisbad abgefangen. Dann muß mit 100 ml Wasser und gleichem Volumen Methylenchlorid verdünnt und im Wasserstrahlpumpenvakuum filtriert werden. Die wäßrige Phase des Filtrats wird abgetrennt und die organische Phase bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat zieht man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab, entfernt nicht umgesetztes Edukt bei 12 Torr (Badtemperatur bis 100°C) und kann dann im Ölpumpenvakuum das Addukt 52 über eine Zinke-Apparatur destillieren.

Sp 120°C / 0,01 Torr

Ausbeute bezogen auf 31:

51,3 g (0,12 Mol) $\hat{=}$ 66,6 %

2,3,7,8-Decatetraen (55)

5 g Diaddukt 52 wurden in 50 ml absolutem Äther gelöst und auf -30°C gekühlt. Innerhalb von 45 Minuten läßt man 13 ml 2 m Methyllithium/Ätherlösung zutropfen. Die Reaktionsmischung muß eine Stunde nachrühren, in der sie sich auf 0°C aufwärmen darf. Dann wird das überschüssige Methyllithium mit ca. 40 ml Wasser zerstört. Die Ätherphase wird mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und auf 100 ml Lösung im Rotationsverdampfer eingeengt. Gaschromatografische Trennung auf einer 3-m-Apiezon-Säule führte zu drei Produkten:

53 : 21 min, 32 %

54 : 24,5 min, 26 %

55 : 31 min, 42 %

Die Analyse von 55 :

	% C	% H
Ber.	89,56	10,44
Gef.	88,96	10,84

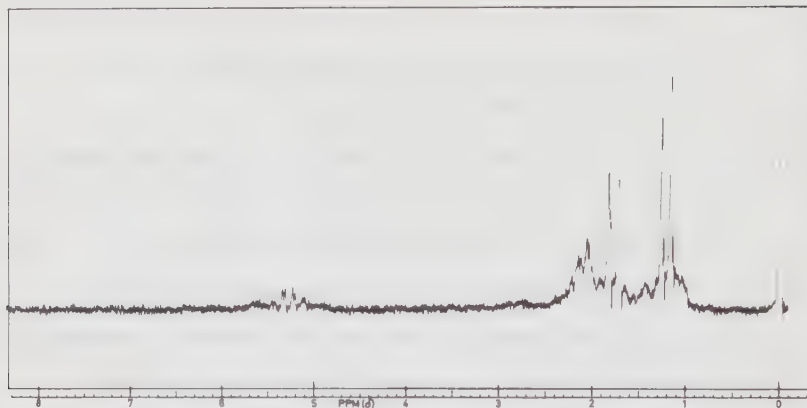


Abbildung 24:

NMR-Spektrum von E-2-Äthyliden-7-methyltricyclo-
[4.1.0.0^{1,3}]heptan (53) (CCl₄, innerer Standard: TMS,
60 MHz)

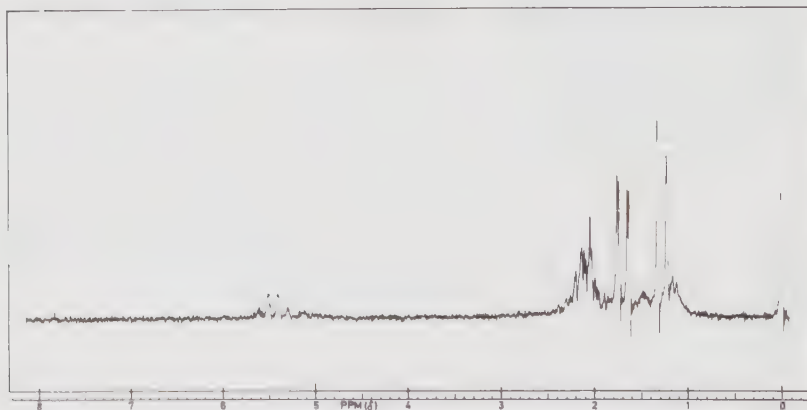


Abbildung 25:

NMR-Spektrum von Z-2-Äthyliden-7-methyltricyclo-
[4.1.0.0^{1,3}]heptan (54) (CCl₄, innerer Standard:
TMS, 60 MHz)

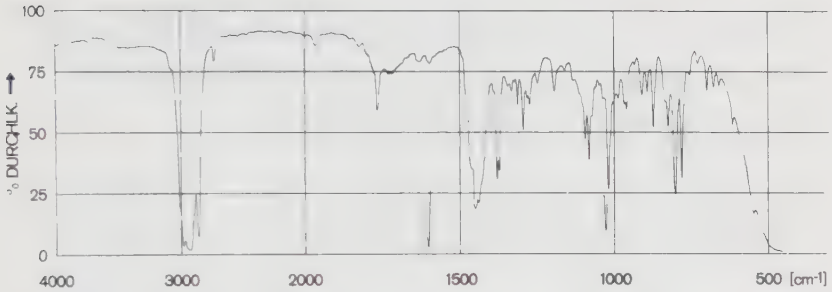


Abbildung 26:

IR-Spektrum von E-2-Äthyliden-7-methyltricyclo-
[4.1.0.o^{1,3}]heptan (53) (in Substanz, Eichsubstanz:
Polystyrol)

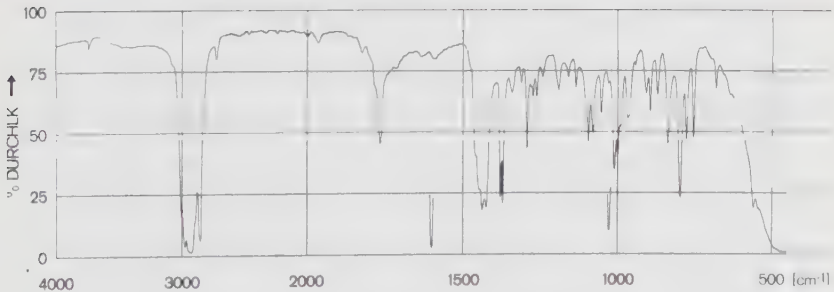


Abbildung 27:

IR-Spektrum von Z-2-Äthyliden-7-methyltricyclo-
[4.1.0.o^{1,3}]heptan (54) (in Substanz, Eichsubstanz:
Polystyrol)

Die beste analytische Trennung des Diallengemisches 55 konnte auf einer 100-m-Tris-(2-cyanoäthoxy)propan (=TCEP=FraktonitrilIII)-Stahlkapillarsäule erreicht werden. Die optimale Trennleistung lag bei einem Flow von 1,5 ml He/min und 65°C, so daß Retentionszeiten von 95 min für 56 und 97 min für 57 gemessen werden konnten.

Die optische Aktivierung von Diallen 57

40 g Sparteinsulfat werden in 75 ml Wasser gelöst und mit 120 ml Äther überschichtet. Unter starkem Rühren läßt man nun 10 %ige Natronlauge zutropfen. Die Ätherphase wird zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. In dieser vorbereiteten Ätherlösung werden 5 g Diaddukt 52 gelöst. Dann wird wie gewohnt die Methyllithiumlösung zuge- tropft, auch die Aufarbeitung erfolgt in analoger Weise. Allerdings muß diesmal wegen der stark alkalischen Ätherlösung einmal mit 50 ml 5 %iger Schwefelsäure neutral gewaschen werden. Nach der präparativen gas- chromatografischen Trennung auf einer 3-m-Apiezon- Säule hatte das Diallengemisch 52 einen Drehwert von $\alpha_{365}^{25} = 1,03^{\circ}$ (in Substanz).

Dieses optisch aktive Gemisch 55 wurde auf einer 8-m-B,B'-Oxidipropionitril-Säule ($T_S = 88^{\circ}$, 100 ml He/min) einer weiteren Trennung unterworfen. Die Peakbreite nach 104 Minuten betrug 15 Minuten. Aufgrund der

asymmetrischen Peakform wurde nach 10, nach 12 und nach 15 Minuten die Vorlage gewechselt, so daß drei nahezu gleiche Mengen erhalten wurden.

Die Drehwinkel und die analytisch bestimmte Zusammensetzung betrugen:

	α_{365}^{25} (in Substanz)	<u>56</u> : <u>57</u>
1. Fraktion	(-) 0,65	70 : 30
2. Fraktion	(-) 0,68	60 : 40
3. Fraktion	(-) 0,94	35 : 65

Gasphasenthermolyse des Diallengemisches 55

Die Thermolyse des Diallengemisches 55 im Injektor eines Gaschromatografen ($T_{\text{Inj.}} = 320^{\circ}\text{C}$, 4 m 10 % JXR) führte zu einem Gemisch, aus dem drei Substanzen abgetrennt und identifiziert werden konnten: 58, 59 und 60. Die Anzahl und der Anteil der weiteren Substanzen variierte stark mit der Menge und der Konzentration der eingespritzten Lösung, so daß eine Identifizierung unmöglich gemacht wurde. Die Thermolyse von 55 im statischen System (20-l-Reaktor) zeigte dagegen ein übersichtlicheres, reproduzierbares Bild. Es entstanden bei 120°C die vier Hauptprodukte 58, 59, 60 und 61, deren Produktanteile sich nur als geringfügig zeit- als auch im untersuchten Bereich von $1,5 \cdot 10^{-1}$ bis 1,5 Torr druckabhängig erwies:

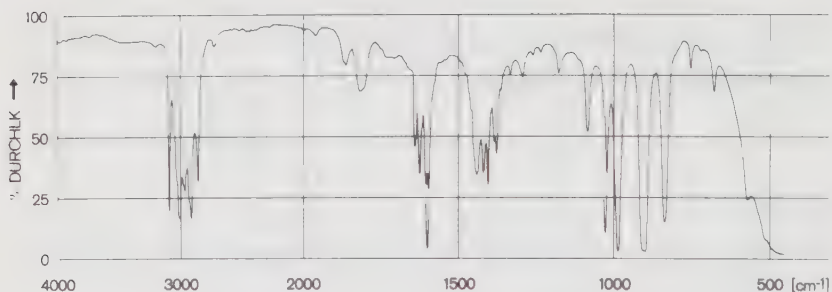


Abbildung 28:

IR-Spektrum von Z,E-3,4-Diäthylidenhexa-1,5-dien (58)
(in Substanz, Eichsubstanz: Polystyrol)

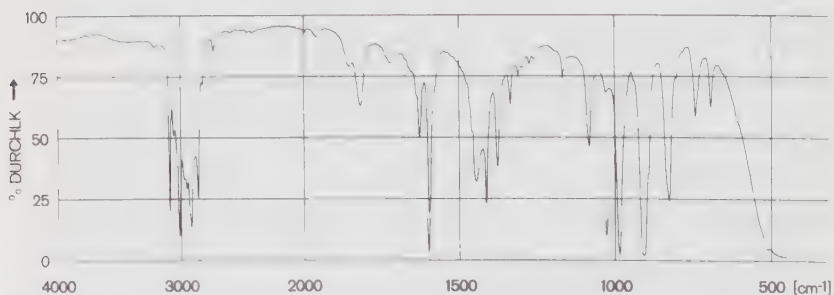


Abbildung 29:

IR-Spektrum von E,E-3,4-Diäthylidenhexa-1,5-dien (59)
(in Substanz, Eichsubstanz: Polystyrol)

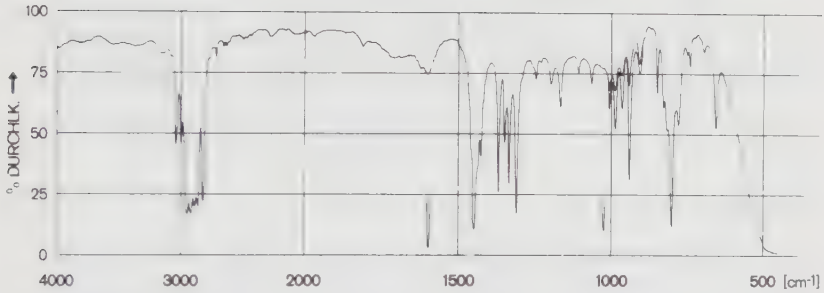


Abbildung 30:

IR-Spektrum von trans-7,8-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-
-1,5-dien (60) (in Substanz, Eichsubstanz: Poly-
styrol)

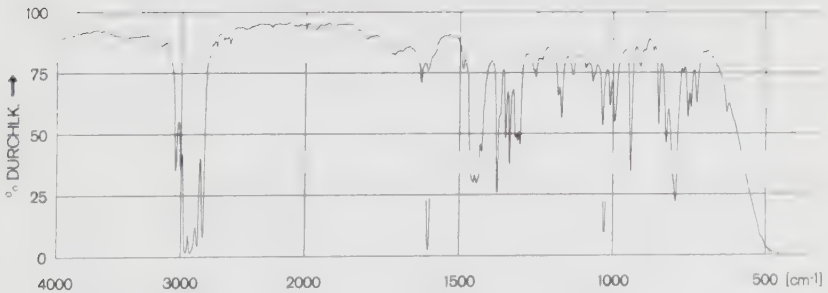


Abbildung 31:

IR-Spektrum von cis-7,8-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-
-1,5-dien (61) (in Substanz, Eichsubstanz: Poly-
styrol)

Die Retentionszeiten auf einer 4 m 10 % JXR-Säule ($T_S = 115^\circ\text{C}$, 100 ml He/min) und die Produktanteile betrugen für

<u>58</u> :	11 min	$16,2 \pm 6,1 \%$
<u>59</u> :	13,3 min	$19,3 \pm 3,1 \%$
<u>60</u> :	15,5 min	$36,2 \pm 1,7 \%$
<u>61</u> :	21,2 min	$20,2 \pm 4,9 \%$
Rest (3 Substanzen) :		$8,1 \pm 4,8 \%$

Die präparative Trennung von meso-2,3,7,8-Decatetraen (56)

Die präparative Isolierung von Diallen 56 wurde bereits in Kapitel 4 eingehend beschrieben. Dazu wurde eine 8-m- β , β' -Oxidipropionitril-Säule eingesetzt:

$T_S = 90^\circ\text{C}$, 100 ml He/min. Die maximale Belastbarkeit betrug $10\mu\text{l}$ 55. Im ersten Durchgang wurde die bei der Synthese anfallende Ätherlösung mit 53, 54 und 55 eingesetzt.

Die Gasphasenthermolyse der Diallene 56 und 57

Die Thermolysen wurden mit jeweils $50\mu\text{l}$ Diallen/Pentan-Lösungen durchgeführt, die direkt in den auf etwa 10^{-3} Torr evakuierten Reaktor eingespritzt wurden, so daß sich ein Druck von $4 \cdot 10^{-1}$ Torr einstellte. Es wurde bei 130°C einerseits die Konzentrationsabhängigkeit (Diallen in Pentan) und andererseits die Zeitab-

hängigkeit des Produktenverhältnisses überprüft. Hierbei blieb der nicht identifizierte Rest unberücksichtigt.

Die Zahlen in Tabelle 3 beziehen sich auf die einstündigen Thermolysen mit 2 %igen Lösungen.

Die 2 %igen Lösungen waren jeweils mit 1 % o-Xylol als innerem Standard versetzt.

<u>56</u>	:	<u>57</u>	(<u>56</u> + <u>57</u>)		<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>	<u>61</u>	$\Sigma = 100 \%$
			in Pentan						
53,5	:	46,5	50 %	1h	17,5	20,4	38,2	23,9	
			10 %	1h	15,4	21,0	38,3	25,3	
			2 %	1h	16,4	21,6	37,9	24,1	
95,8	:	4,2	2 %	1h	41,9	7,4	30,0	20,6	
			2 %	2h	44,2	6,4	29,6	19,8	

Tabelle 7:

Zeit- und Konzentrationsabhängigkeit der Thermolyse von 56 und 57.

Die Gasphasenthermolysen von 58, 59, 60 und 61

Die Thermolysen von 58, 59, 60 und 61 wurden in der Gasphase des 20-1-Reaktors bei Temperaturen von 205°C und 220°C durchgeführt. Es wurden jeweils 10 μ l 5 %ige Pentanlösungen eingespritzt, so daß sich ein Druck von $2 \cdot 10^{-1}$ Torr einstellte.

	<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>	<u>61</u>	Sonstige $\Sigma = 100\%$
<u>60</u> 1 h 220°	-	21,4	78,6	-	-
2 h 220°	1,2	25,6	65,5	3,9	3,8
3,25 h 205°	0,5	18,4	76,9	1,3	3,0
14 h 205°	2,9	15,5	48,0	3,3	30,1
<u>59</u> 3 h 205°	1,5	46,4	49,6	1,1	0,9
<u>61</u> 1 h 220°	9,6	1,4	7,9	80,0	1,1
2 h 220°	17,5	3,7	12,5	59,2	6,8
3,25 h 205°	6,1	1,3	7,3	62,1	23,4
14 h 205°	14,1	3,4	11,2	20,2	39,1
<u>58</u> 3 h 205°	96,0	2,2	0,5	1,2	0,2

Tabelle 8 :

Die Produktverteilung bei der Gasphasenthermolyse von 58, 59, 60 und 61

trans-3-Hexen-2,5-dion (70)⁵³⁾

43 ml 2,5-Dimethylfuran und 100 g Kaliumacetat werden in 520 ml Methanol gelöst und mit 20 ml Brom, gelöst in 250 ml Methanol, tropfenweise bei -10°C versetzt. Die Bromfarbe verschwindet sofort nach dem Eintropfen. Man läßt eine gute Stunde bei etwa 0°C nachrühren. Dann gibt man ca. 65 ml HBr-Lösung zu (48 % HBr/Methanol 1 : 1), bis die Reaktionslösung schwach sauer reagiert (pH 5), und läßt über Nacht rühren. Die Reaktionsmischung wird zu 1 l gesättigter Kochsalzlösung gegeben und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, bis bei Zugabe keine Gasentwicklung mehr auftritt. Mit 4 x 200 ml Chloroform wird extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird aus einem halben Liter Cyclohexan umkristallisiert.

trans-5,6-Diacetyl-7-isopropylidenbicyclo[2.2.1]
hept-2-en (79)⁵⁶⁾

49 g (0,44 Mol) 70 und 60 g (0,57 Mol) 6,6-Dimethylfulven (78)⁷³⁾ werden in 350 ml absolutem Äther gelöst und 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Man läßt unter Kühlung auskristallisieren, engt die Mutterlauge ein und läßt wieder auskristallisieren.

Ausbeute bez. auf 70: 70 g $\hat{=}$ 74 %

Fp: 82°C

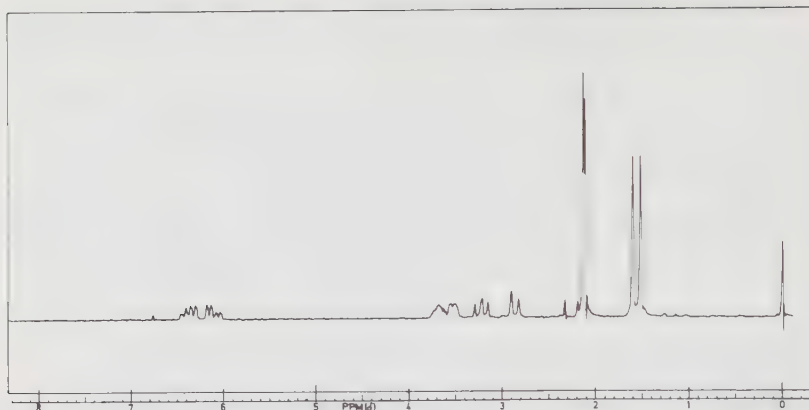


Abbildung 32:

NMR-Spektrum von trans-5,6-Diacetyl-7-isopropylidenbicyclo[2.2.1]hept-2-en (79) (CCl_4 , innerer Standard: TMS, 60 MHz)

trans-2,3-Diacetylisopropylidenbicyclo [2.2.1]
heptan (80)

62 g Addukt 79 (0,28 Mol) werden in 300 ml Essigester gelöst und mit 3 g 10 % Palladium-Aktivkohle versetzt. Unter Kühlung mit einem Eisbad wird hydriert. Nach Verbrauch von 6,3 l Wasserstoff (5 % mehr als der theoretische Wert) bricht man die Reaktion ab, filtriert, zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und chromatografiert über 1500 g Aluminiumoxid (neutral) mit einem 1 : 1 Gemisch Äther/Petroläther 40/60.

Ausbeute bez. auf 79: 47 g $\hat{=}$ 75 %

Fp: 60°C

trans-2,3-bis- (1-hydroxyäthyl)-7-isopropyliden-
bicyclo[2.2.1]heptan (81)

47 g 80 (0,21 Mol) werden in 250 ml absolutem Äther gelöst und zu 12,5 g Lithiumalanat in 600 ml absolutem Äther so zugetropft, daß der Äther leicht siedet. Man läßt über Nacht rühren und tropft dann gesättigte Natriumsulfatlösung zu, um das überschüssige Lithiumalanat zu zerstören. Die Hydrolyse ist beendet, wenn keine Wasserstoffentwicklung durch den Blasenähler angezeigt wird und die graue Lithiumalanatfarbe verschwunden ist. Man dekantiert die Ätherlösung, schüttelt den weißen Rückstand nochmals mit Äther, trocknet die vereinigten Ätherextrakte über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Zurück bleibt ein farbloses, viskoses, klebriges Öl. Ausbeute: 45 g (0,2 Mol) $\hat{=}$ 93 % (bez. auf 80)

trans-2,3-bis-(1-mesyläthyl)-7-isopropylidenbicyclo-
[2.2.1]heptan (82)

45 g Diol 81 werden in 400 ml absolutem Pyriden gelöst und unter Rühren bei -10°C zu einer Lösung von 67,5 g Methansulfonylchlorid in 300 ml absolutem Pyridin zugetropft. Man läßt ca. 3 Stunden nachrühren und gibt dann auf 500 ml Eiswasser. Dann wird mit 2 x 500 und 2 x 300 ml Chloroform extrahiert. Die

vereinigten Chloroformphasen werden einmal mit 250 ml 5 %iger Salzsäure gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Chloroform und der Großteil des verbleibenden Pyridins können am Rotationsverdampfer (Badtemperatur 50°C) abgezogen werden. Es bleibt ein braunes Öl, 76,6 g Dimesylat 82 zurück (Ausbeute 100 %), das in 500 ml Chloroform wieder aufgenommen wird. Diese Lösung wird mit 5 %iger Salzsäure Pyridin-frei gewaschen und dann auf 1 l Chloroform verdünnt.

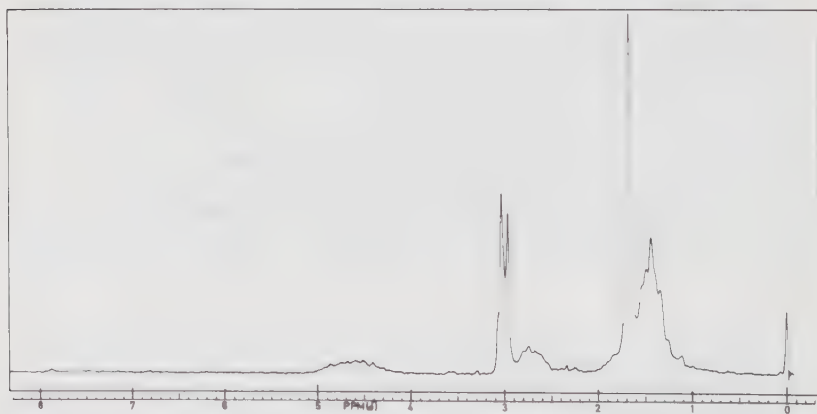


Abbildung 33:

NMR-Spektrum von trans-2,3-bis-(1-mesyloethyl)-7-isopropylidenbicyclo[2.2.1]heptan (82) (CCl_4 , innerer Standard: TMS, 60 MHz)

trans-2,3-bis-(1-mesyäthyl)bicyclo [2.2.1]heptan-
7-on (83)

500 ml der Dimesylat 82-Chloroformlösung werden bei - 40°C ozonolysiert: Ozongenerator OZ III, 10 l O₂/h, 1 g O₃/h. Man leitet das Ozon durch die Lösung, während das unverbrauchte Ozon in einer Waschflasche mit Kiumjodidlösung zerstört wird. Nach 4 Stunden, wenn sich die Lösung blau gefärbt hat, gibt man 60 ml Dimethylsulfid zu und läßt über Nacht auf Raumtemperatur aufwärmen. Die Lösung wird mit Wasser Dimethylsulfidfrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt ist, bleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück. Ausbeute: 70 g $\hat{=}$ 100 % (bez. auf 82)



Abbildung 34:

NMR-Spektrum von 83 (CCl₄, innerer Standard: TMS, CHCl₃, 60 MHz)

trans-2,3-bis-(1-mesyläthyl)bicyclo[2.2.1]heptan-
7-on-dimethylketal (74)

70 g Keton 83 (0,2 Mol), 10 g Methanol und 30 g Ortho-ameisensäuretimethylester werden mit 5 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und gut durchgemischt. Man läßt so lange stehen, bis sich die Reaktionsmischung wieder abgekühlt hat (ca. 3 Stunden). Nach Zugabe von 500 ml Wasser wird mit 2 x 300 und 2 x 200 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden mit verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet. Wenn das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen ist, bleibt ein leicht gelb gefärbtes Öl zurück.

Ausbeute bez. auf 83: 78 g $\hat{=}$ 97 %

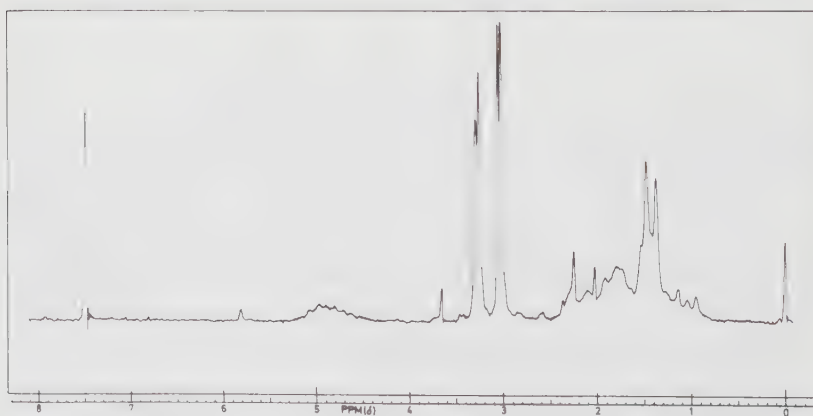


Abbildung 35:

NMR-Spektrum von 74 (CCl_4 , innerer Standard: TMS, CHCl_3 , 60 MHz)

trans-2,3-Divinylbicyclo[2.2.1]heptan-7-ondimethyl-
ketal (75)

78 g Ketaldimesylat 74 (0,195 Mol) wurden in 200 ml DMSO gelöst und zu 60 g K_tBut in 300 ml DMSO unter gutem Rühren zugetropft, wobei die Temperatur auf 40 - 50°C steigt. Hat sich das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt, gibt man auf 1 l Eis/ges. Natriumchloridlösung und extrahiert mit 1 x 500 und 5 x 250 ml Pentan, wäscht die Pentanphase mit Wasser neutral, trocknet über Natriumsulfat und zieht das Pentan im Rotationsverdampfer ab (Badtemperatur 40°C). Es bleiben 29 g rohes 75 zurück ($\hat{=}$ 65 % Ausbeute bez. auf 74)
75 kann unter Verlusten destilliert werden.

Sp: 48°C/0,2 Torr

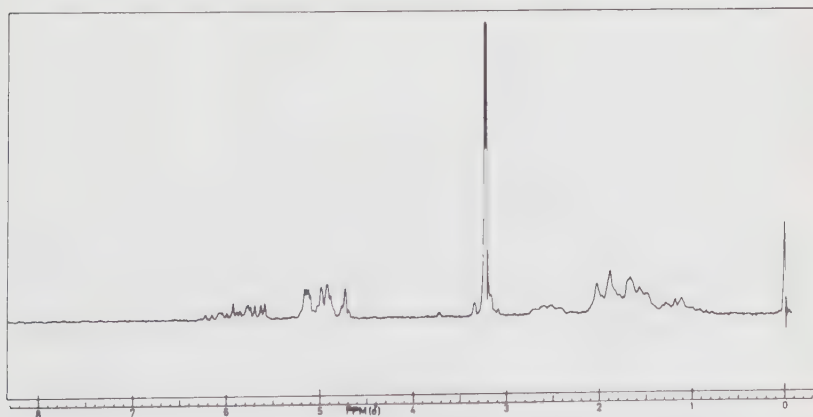


Abbildung 36:

NMR-Spektrum von 75 (CCl₄, innerer Standard: TMS, 60 MHz)

Z,E- und E,E-2,3-Diäthylidenbicyclo[2.2.1]heptan-
7-on-dimethylketal (76) und (77)⁵⁵⁾

19 g Divinylketal 75 (0,09 Mol) und 50 g K_tBut wurden in 500 ml DMSO und für 4 Stunden auf 60°C erhitzt. Dann gibt man auf 1,4 l Eis/ges.Kochsalzlösung und extrahiert mit 1 x 500 und 4 x 250 ml Pentan. Die vereinigten Pentanphasen werden mit Wasser neutral gewaschen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abzug des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer bleibt ein cognacfarbenes Gemisch zurück, 17,5 g.

Das Gemisch wurde auf einer 2-m-20 %-TCEP-Säule (T_S 135 - 140°C/70 ml He/min) aufgetrennt, wobei sich folgende Retentionszeiten und Produktanteile ergaben:

75 : 4,5 min 10,5 %

76 : 9,5 min 23,0 %

77 : 12,5 min 66,5 %

Ausbeute an 76 + 77 bez. auf 75: 82,4 %

Das E,E-Isomere 77 kristallisiert bei tiefen Temperaturen aus: Fp: 38°C

Analyse von 77:

	% C	% H
--	-----	-----

Ber.	75,0	9,61
------	------	------

Gef.	75,14	9,31
------	-------	------

Die 2,3-Diäthylidenbicyclo[2.2.1]heptan-7-one (66 und 67)

12 g des obigen Gemisches (75 und 76 und 77) werden mit 400 ml Eisessig/200 ml Wasser für 2 Stunden auf 60°C erhitzt. Dann gießt man auf 800 ml Eiswasser und extrahiert mit 400 ml Methylenchlorid. Diese Lösung wird mit verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen, getrocknet und am Rotationsverdampfer auf 40 ml Lösung eingengt. (In Lösung lassen sich die Ketone gekühlt über längere Zeit aufbewahren).

Die Lösung konnte gaschromatografisch auf einer 1,5-m-SE 30-Säule (T_G 150°C/70 ml He/min) präparativ aufgetrennt werden:

<u>98</u>	8 min	20 %	m/e = 162
<u>66</u> + <u>67</u>	16 min	60 %	m/e = 162
<u>75</u> + <u>76</u> + <u>77</u>	20 min	20 %	m/e = 208

98 konnte aufgrund seines NMR- und seines IR-Spektrums als trans-2,3-Divinylbicyclo[2.2.1]heptan-7-on identifiziert werden. Während sich das NMR-Spektrum nur durch das Fehlen der Ketalabsorption vom entsprechenden Divinylketal 75 unterschied, zeigte das IR-Spektrum als einzigen Unterschied zum IR-Spektrum von 75 die starke Bande bei 1785 cm^{-1} , die charakteristisch ist für Ketone.

Auf einer 25-m-Fraktonitril-VI-Stahlkapillarsäule ($T_S = 90^\circ\text{C}$; 1,5 ml He/min) ließen sich die Ketone analytisch trennen:

76 : 10,1 min; 98 : 11,7 min; 77 : 13,1 min;
66 : 24,5 min; 67 : 26,2 min.

Da sich 66 und 67 präparativ nicht trennen ließen, wurden andere Wege zur Reindarstellung von 66 und 67 beschritten.

200 mg E,E-Ketal wurden mit 20 ml Eisessig und 10 ml Wasser für 2 Stunden auf 60°C erhitzt, mit 4 x 50 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt und die Extrakte mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral gewaschen. Trocknen und Einengen führte zu einer Lösung, die 44 % Ketale und 56 % Ketone enthielt.

Die Stereochemie war kaum verändert:

76 : 77 = 2,1 : 97,9 und 66 : 67 = 4,6 : 95,4

Diese Lösung wurde auf einer 1,5 m 10 % Fraktonitril-VI-Säule ($T_S = 140^\circ\text{C}$, 100 ml He/min) gaschromatografisch aufgetrennt:

77 : 12 min; 67 : 20 min.

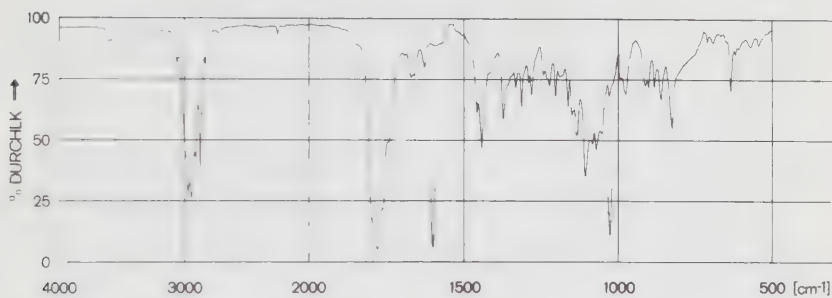


Abbildung 37:

IR-Spektrum von Z,E-2,3-Diäthylidenbicyclo[2.2.1]heptan-7-on (66) (in CCl₄, Eichsubstanz: Polystyrol)

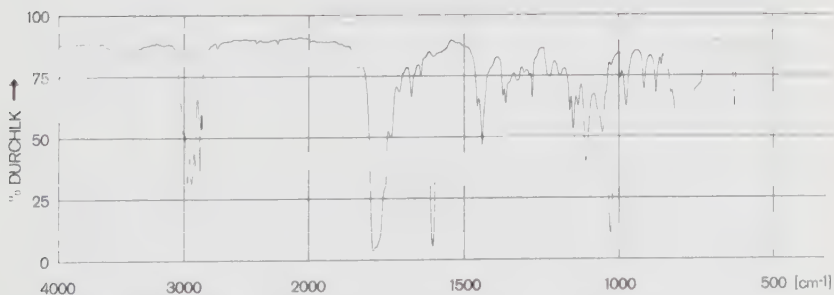


Abbildung 38:

IR-Spektrum von E,E-2,3-Diäthylidenbicyclo[2.2.1]heptan-7-on (67) (in CCl₄, Eichsubstanz: Polystyrol)

Zur Reindarstellung des isomeren Ketons 66 wurde ein Ketongemisch, gelöst in Pentan, mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (HPK 125 Watt, Philips) beleuchtet. Die Photolyse wurde in einem wassergekühlten Pyrexschacht durchgeführt, bis sich ein Verhältnis von 66 : 67 = 80 : 20 eingestellt hatte (5 Stunden).

Diese Lösung wurde auf der oben erwähnten Fraktonitril-VI-Säule gaschromatografisch präparativ aufgetrennt, wobei die zweite Hälfte des Keton-Peaks verworfen wurde: 66 : 67 = 90 : 10.

Die Gasphasenphotolyse von Z,E- und E,E-2,3-Diäthylidenbicyclo [2.2.1] heptan-7-on (66) und (67)

Die Gasphasenphotolyse wurde in einem Rayonet Preparative Photochemical Reactor RS durchgeführt. Er war mit einem 10-l-Pyrexkolben (Höhe 47 cm, Ø 18 cm) ausgerüstet, der über eine schmale Glasrohrleitung mit einem konventionellen Vakuumsystem verbunden war und mit einem Teflonhahn verschlossen werden konnte. 8 Lampen (3000 Å, 85 Watt), die im Kreis um das Reaktionsgefäß angebracht waren, dienten als Lichtquelle. Das System wurde durch einen Ventilator unterhalb des Gefäßes gekühlt.

Die Eingabe der Proben erfolgte durch direktes Einspritzen in das evakuierte System (Hahn zur Pumpe geschlossen); an die Vakuumleitung war ein 1-l-Kolben angeschlossen, an den sowohl ein mit einer Gummimembrane verschlossener Stutzen (Eingabe) als auch ein auswechselbarer Kühlfinger (Entnahme) angeschmolzen waren.

Nach der gewünschten Photolysezeit wurden die Lampen ausgeschaltet und der Inhalt des 10-l-Gefäßes in den evakuierten, auf -196°C gekühlten 1-l-Kolben kondensiert, bis der Druck des Systems auf etwa 10^{-3} Torr gefallen war. Dann wurde die Vorlage mit einem Teflonhahn verschlossen und der Inhalt in den Kühlfinger überkondensiert.

Die Ketonlösung (2 - 100 %) wurde in das evakuierte geöffnete System eingespritzt (1-l-Vorlage + 10 l Reaktionsgefäß, Hahn zur Pumpe geschlossen), dessen Vorlage mit einem Wasserbad auf 60°C vorgewärmt war. Nachdem sich ein konstanter Druck eingestellt hatte, wurde der Reaktionskolben verschlossen und Lampen und Ventilator eingeschaltet. Nach dem Auskondensieren wurde der 1-l-Kolben wieder auf 60°C aufgewärmt, um besser in den Kühlfinger überkondensieren zu können.

Das Produktgemisch wurde auf einer 50-m-DC-200-Stahlkapillarsäule ($T_S = 80^\circ$, 1 ml He/min) analysiert.

Retentionszeiten:

58 : 6,2 min, 59 : 7,8 min, 60 : 8,9 min,
61 : 12,7 min, 84 : 13,0 min

a) Die Zeitabhängigkeit

Es wurden jeweils 30 l einer 2 %igen Keton/Pentanolösung in das Reaktionsgefäß gegeben, wobei sich ein Druck von je 1,7 Torr einstellte. Der Umsatz wurde berechnet, indem eine Verunreinigung in der Ausgangslösung als innerer Standard angenommen wurde.

	<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>	<u>61</u>	<u>84</u>	$\Sigma = 100\%$	Umsatz
5 min	0,6	3,7	58,4	32,7	4,5		14,1 %
15 min	0,8	3,8	58,6	31,9	5,1		36,1 %
30 min	0,8	3,6	58,1	32,0	5,5		52,6 %
60 min	1,0	3,8	58,0	31,3	5,8		75,8 %

Tabelle 9:

Die Zeitabhängigkeit der direkten Gasphasenphtolyse der Ketone 66 und 67.

b) Die Druckabhängigkeit

Um die Druckabhängigkeit untersuchen zu können, wurden jeweils sowohl die Konzentration als auch die Menge der einzuspritzenden Lösung verändert.

	<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>	<u>61</u>	<u>84</u>	$\Sigma = 100 \%$
2 μ l reine Ketone						
2 $\cdot 10^{-2}$ Torr	1,3	5,3	46,5	24,4	22,5	
5 μ l 10 % Keton/Pentan						
2 $\cdot 10^{-1}$ Torr	0,8	4,1	51,6	27,8	15,7	
10 μ l 10 % Keton/Pentan						
4 $\cdot 10^{-1}$ Torr	0,8	3,7	53,7	29,5	12,3	
30 μ l 2 % Keton/Pentan						
1,7 Torr	0,8	3,8	58,6	31,8	5,1	
100 μ l 5 % Keton/Pentan						
6 Torr	1,0	3,8	60,8	31,2	3,2	
500 μ l 10 % Keton/Pentan						
> 10 Torr	0,6	3,1	60,4	32,1	3,8	

Tabelle 10:

Die Druckabhängigkeit der direkten Gasphasenphotolyse der Ketone 66 und 67

c) Die Photolyse der angereicherten Ketone 66 und 67
 Die in Tabelle 5 angegebenen Werte beziehen sich auf halbstündige Photolysen mit jeweils 50 μ l Keton/Pentanolösungen, so daß sich ein Druck $\approx$ 2 Torr einstellte. Bei der Photolyse von 66 lag ein Isomere ngemisch 66 und 67 von 81 : 19 vor, während bei der Photolyse von 67 ein Gemisch 66 und 67 von 18 : 82 eingesetzt wurde.

Gasphasenphotolyse von 58, 59, 60 und 61

Um ausschließen zu können, daß die Photolyseprodukte 66 und 67 unter den Photolysebedingungen Sekundärreaktionen eingehen, wurde eine Thermolyselösung der Diallene 55, bestehend aus 58, 59, 60 und 61 dargestellt und belichtet.

	<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>	<u>61</u>	$\Sigma = 100 \%$
Thermolyselösung	20,2	21,7	37,1	21,1	
Thermolyselösung 30 min belichtet	19,9	21,2	37,6	21,2	%

Die Verbindungen 58, 59, 60 und 61 sind also unter Photolysebedingungen inert.

Direkte Photolyse der Ketone 66 und 67 in Lösung

Um einerseits eine direkte Doppelbindungsisomerisierung beobachten und andererseits den Einfluß des Triplettenquenchers trans-Piperylen testen zu können, wurden sowohl eine 10 % Keton/Pentan - (1) als auch eine 10 % Keton/trans-Piperylenlösung (2) in einem Rayonet Photochemical Reactor "Srinivasan-Griffin" belichtet, der mit 12 Lampen (3000 Å, 75 Watt) ausgerüstet war. Die Lösungen, die ebenfalls mit 10 % E,E-Ketal 77 als innerem Standard versetzt waren, wurden in kleinen Glasampullen mit einem Eiswasserbad gekühlt, daß alle 30 Minuten erneuert werden mußte.

	(<u>76</u> + <u>77</u>) : (<u>66</u> + <u>67</u>)	Umsatz	Zusammen- setzung Ketale <u>76</u> : <u>77</u>	Zusammen- setzung Ketone <u>66</u> : <u>67</u>
Ausgang				
①	54,3 : 45,7	-	1,9 : 98,1	7,4 : 92,6
②	56,5 : 43,5	-	0,5 : 99,5	7,5 : 92,5
1/2 h belichtet				
①	67 : 33	41,5 %	2 : 98	11 : 89
②	66,5 : 33,5	34,5 %	0,6 : 99,4	10,9 : 89,1
1 h belichtet				
①	75,2 : 24,8	61 %	1,9 : 98,1	18 : 82
②	78,3 : 21,2	64 %	0,9 : 99,1	18,5 : 81,5
2 h belichtet				
①	94,6 : 5,4	93,2 %	2,2 : 97,8	46 : 54
②	98,7 : 1,3	98,3 %	1,5 : 98,5	66 : 34

Tabelle 11:

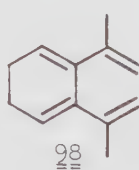
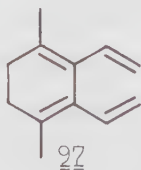
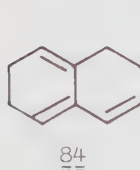
Die Photolyse der Ketone 66 und 67 in Lösung
(Pentan ① und trans-Piperylen ②)

1. Die Isomerisierung läuft von 67 nach 66.
2. Eine Isomerisierung von 77 nach 76 findet unter diesen Bedingungen nicht statt.
3. trans-Piperylen hat weder auf die Isomerisierung noch auf die Decarbonylierung einen Einfluß.

Gasphasenthermolyse der Ketone 66 und 67

Die Gasphasenthermolyse der Ketone 66 und 67 wurde im 20-l-Thermostaten bei 218°C und Drucken um 1,5 Torr durchgeführt. Es wurden jeweils 20 μ l eines 1 : 1 Keton/Pentan-Gemisches eingegeben und über 1,5 Stunden thermolysiert. Es konnte bei einer äußerst geringen Ausbeute (5 %) ein Produkt 84 isoliert werden, das äußerst instabil war. Während der Aufnahme des NMR-Spektrums zersetzte sich die Substanz bereits.

Das NMR-Spektrum zeigte ein Triplett bei $\delta = 1,0$ ($J = 7$ Hz), ein Quartett um $\delta = 2,1$ ($J = 7$ Hz in Feinstruktur), ein Multiplett um $\delta = 2,08$, 2 Dubletts bei $\delta = 4,92$ ($J = 11$ Hz) und $\delta = 5,28$ ($J = 17$ Hz), deren vier Signale eine Feinstruktur mit $J = 2$ Hz zeigten, und ein komplexes Multiplett um $\delta = 6,13$. Aufgrund dieses Spektrums ordneten wir 84 die Struktur eines 2-Äthyl-3-vinyl-1,3-cyclohexadien zu. Diese Zuordnung konnte durch den Vergleich mit den NMR-Spektren von 97 und 98 untermauert werden⁶²).



8. Literaturverzeichnis

- 1) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Weinheim, 1970.
- 2) B. S. Rabinovitch, E. W. Schlag und K. B. Wiberg
J. Chem. Phys. 28, 504 (1958),
J. A. Berson, L. D. Pederson und B. K. Carpenter,
J. Amer. Chem. Soc. 98, 122 (1976).
- 3) a) R. J. Crawford und A. Mishra, J. Amer. Chem. Soc.
87, 3768 (1965); 88, 3963 (1966),
b) D. E. McGreer et al, Can. J. Chem. 43, 1407 (1965).
- 4) H. R. Gerberich und W. D. Walters, J. Amer. Chem. Soc.
83, 3935 (1961).
- 5) P. D. Dervan und T. Uyehara, J. Amer. Chem. Soc. 98,
1262 (1976).
- 6) a) W. v. E. Doering und H. D. Roth, Tetrah. 26, 2825
(1970),
b) W. v. E. Doering und L. Birladeanu, Tetrah. 29,
499 (1973).
- 7) E. T. Fossel, Diss. Abstr. 32, 826-B (1971).
- 8) W. v. E. Doering und W. R. Dolbier, J. Amer. Chem.
Soc. 89, 4532 (1967).
- 9) a) J. J. Gajewski, J. Amer. Chem. Soc. 97, 1513, 3457
(1975),
b) J. J. Gajewski, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1675 (1972),
c) J. J. Gajewski, Mech. Mol. Migr. 4, 1 (1971).
- 10) a) J. A. Berson, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7515 (1970),
b) P. Lahr, Dissertation, Bochum (1973).
- 11) M. Martin, Dissertation, Köln (1968).
- 12) F. G. Klärner, Ang. Chem. 84, 892 (1972); 86, 271 (1974).

- 13) W. v. E. Doering und W. R. Roth, *Tetrah.* 18, 67 (1962),
Angew. Chem. 75, 27 (1963),
W. v. E. Doering, K. G. Toscano und G. H. Beasley,
Tetrah. 27, 5299 (1971).
- 14) R. G. Bergmann, "Free Radicals", I, J. Kochi, Ed. Wiley
New York, N. Y. 1973, Chapter 5.
- 15) R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1475 (1968).
- 16) W. v. E. Doering und K. Sachdev, *J. Amer. Chem. Soc.*
97, 5512 (1975).
- 17) W. v. e. Doering und K. Sachdev, *J. Amer. Chem. Soc.*
96, 1168 (1974).
- 18) N. L. Bauld und C.-S. Chang, *J. Amer. Chem. Soc.* 94,
7593, 7594 (1972)
- 19) W. Grimme und H. J. Rother, *Angew. Chem.* 85, 512 (1973).
- 20) W. R. Roth und G. Erker, *Angew. Chem.* 85, 510 (1973).
- 21) W. R. Roth, M. Heiber und G. Erker, *Angew. Chem.* 85,
511. (1973).
- 22) W. R. Roth und G. Erker, *Angew. Chem.* 85, 512 (1973).
- 23) R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. (B)*, 1675 (1970).
- 24) a) J. E. Baldwin und R. H. Fleming, *Fortschr. Chem.*
Forsch. 15, 281 (1970),
D. R. Taylor, *Chem. Rev.* 67, 317 (1967),
c) J. D. Roberts und C. M. Sharts, *Org. Reactions* 12,
1 (1962).
- 25) W. R. Dolbier, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3933 (1971).
- 26) K. B. Wiberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 246 (1971).
- 27) P. Dowd, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1066 (1970).
- 28) M. Biermann, persönliche Mitteilung.
- 29) W. R. Roth und G. Erker, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 30) G. Erker, Dissertation, Bochum (1973).
- 31) L. Skattebøl, *J. Org. Chem.* 31, 2789 (1966).

- 32) B. Hilterhaus, Diplomarbeit, Bochum (1974).
- 33) W. Büschken, persönliche Mitteilung.
- 34) a) M. Makosza, Tetr. Lett. 4659 (1969),
b) L. Skattebøl, Tetr. Lett. 1367 (1973).
- 35) W. v. E. Doering und A. K. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 76, 6162 (1954).
- 36) L. Skattebøl, Chem. Ind. (London), 2146 (1962),
Acta Chem. Scand. 17, 1683 (1963),
Tetr. Lett. 167 (1961).
- 37) W. R. Dolbier, Tetr. Lett. 393 (1968),
siehe auch Lit. 31) und 6).
- 38) J. B. Conant und G. B. Kistiakowsky, Chem. Rev. 20,
181 (1937).
- 39) M. Heiber, Diplomarbeit, Bochum (1973).
- 40) W. R. Roth und M. Martin, Tetr. Lett. 3865 (1967),
siehe auch Lit. 11) und 32).
- 41) C. A. Coulson und A. Streitwieser, Dictionary of
π-Electron Calculations, Pergamon Press 1965.
- 42) T. L. Jacobs und O. J. Muscio, Tetr. Lett. 2867 (1969).
- 43) H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 91, G. Thieme Verlag
1973.
- 44) L. J. Bellamy, Advances in Infrared Group Frequences,
Methuen und Co. LTD, S. 65 (1968).
- 45) D. F. Koster und A. Danti, J. Phys. Chem. 69, 486 (1965).
- 46) a) P. J. Garratt, K. C. Nicolaou und F. Sondheimer,
J. Amer. Chem. Soc. 95, 4582 (1973),
b) H. Nozaki, T. Aratani, T. Toroya und R. Noyori,
Tetrah. 27, 905 (1971).
- 47) a) J. J. Gajewski und C. N. Shih, J. Amer. Chem. Soc.
91, 5900 (1969)
b) J. J. Gajewski und W. A. Black, Tetr. Lett. 899 (1970).

- 48) R. E. K. Winter, Tetr. Lett. 1207 (1965),
R. Criegee et al., Chem. Ber. 98, 2339 (1965).
- 49) Th. Schmidt, Diplomarbeit, Köln (1969).
- 50) L. Salem und C. Rowland, Angew. Chem. 84, 86 (1972).
- 51) K. Weinges et al., Fortschr. Chem. Forsch. 6, 383 (1966).
- 52) H. Tanida et al., Tetr. Lett. 3083 (1972).
- 53) J. Levisalles, Bull. Soc. Chim. France 997 (1957).
- 54) P. E. Eaton und R. A. Hudson, J. Amer. Chem. Soc. 87,
2769 (1965).
- 55) a) P. Heimbach und R. Schimpf, Angew. Chem 81, 186
(1969),
b) R. Schimpf, Dissertation, Bochum (1969).
- 56) M. T. Hughes und R. O. Williams, Chem. Comm. 559 (1967),
587 (1968).
- 57) G. Ruf, Dissertation, Bochum (1972).
- 58) W. G. Dauben, G. Lodder und J. Ipaktschi, Fortschr.
Chem. Forsch. S. 95 - 99 (1975).
- 59) E. F. Kiefer und J. Y. Fukunaga, Tetr. Lett. 993 (1969),
E. F. Kiefer und C. H. Tanna, J. Amer. Chem. Soc. 91,
4478 (1969).
- 60) S. C. Clarke und B. L. Johnson, Tetrah. 27, 3555 (1971),
siehe auch Lit. 19).
- 61) Die Zuordnung steht im Einklang mit den NMR-Spektren
von 97 und 98 ⁶²⁾.
- 62) T. A. Newton, Dissertation Abstracts 74-4884-B.
- 63) J. J. Gajewski und C. N. Shih, J. Org. Chem. 37, 64
(1972), siehe auch Lit. 57).
- 64) a) P. S. Engel und M. A. Schexnayder, J. Amer. Chem.
Soc. 94, 9252 (1972),
b) D. O. Cowan, A. A. Baum, J. Amer. Chem. Soc. 93,
1153 (1971),
c) H. Morrison, Tetr. Lett. 737 (1969).

- 65) H. Meyer gelang kürzlich die Synthese von trans-5,6-Diacetylbicyclo[2.2.0]hex-2-en.
- 66) A. Jacobs, Diplomarbeit, Bochum (1974).
- 67) H.-W. Lennartz, Diplomarbeit, Bochum (1975).
- 68) S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, Wiley and Sons, New York (1968).
- 69) a) E. Vogel, W. Grimme und E. Dinne, Tetr. Lett. 391 (1965),
b) E. N. Marvell, G. Caple und B. Schatz, Tetr. Lett. 385 (1965),
J. W. H. Wattkey und S. Winstein, Tetr. Lett. 377 (1965).
- 70) H. M. Frey, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8636 (1972).
- 71) a) H. R. Gerberich und W. D. Walters, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4884 (1961),
b) F. D. Rossini et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and related Compounds, Carnegie Press, Pittsburgh, 1953.
- 72) Th. Schmidt, Dissertation, Bochum (1972).
- 73) G. Erker, Diplomarbeit Bochum (1970).

Lebenslauf

Am 29. Oktober 1948 wurde ich als Sohn des Drogisten Karl Hilterhaus und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Conrad in Duisburg geboren.

In meinem Geburtsort besuchte ich die Volksschule und das Max-Planck-Gymnasium, an dem ich im Juli 1967 die Reifeprüfung ablegte.

Anschließend leistete ich bis März 1969 meinen Wehrdienst bei der Bundeswehr ab.

Zum Sommersemester 1969 immatrikulierte ich mich an der Technischen Universität Clausthal-Zellerfeld, wo ich nach vier Semestern die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ablegte. Zum Sommersemester 1972 wechselte ich zur Ruhr-Universität Bochum und legte im Juli 1973 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Die anschließende Diplomarbeit und die vorliegende Dissertation führte ich am Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W.R. Roth durch.

